

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS ✓
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 10 月 24 日 (24.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/084764 A1

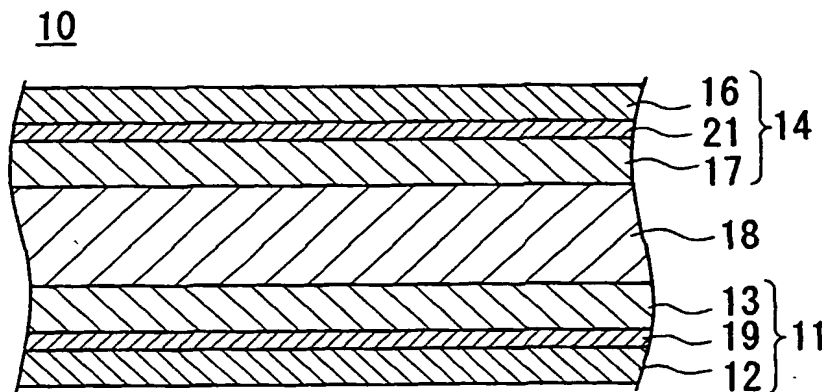
- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/02, 4/62
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03573
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 10 日 (10.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願2001-111126 2001 年 4 月 10 日 (10.04.2001) JP
 特願2001-303053 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) JP
 特願2001-303054 2001 年 9 月 28 日 (28.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8117 東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡會 祐介

(WATARAI, Yusuke) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 水口 暁夫 (MINAKUCHI, Akio) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 樋上 晃裕 (HIGAMI, Akihiro) [JP/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 張 守斌 (ZHANG, Shoubin) [CN/JP]; 〒311-0102 茨城県那珂郡那珂町向山1002番地14 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 那珂研究センター内 Ibaraki (JP). 小林 正 (KOBAYASHI, Tadashi) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 大宮研究センター内 Saitama (JP). 竹内 さわ子 (TAKEUCHI, Sawako) [JP/JP]; 〒330-0835 埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社 総合研究所 大宮研究センター内 Saitama (JP).

[続葉有]

(54) Title: LITHIUM ION POLYMER SECONDARY BATTERY, ITS ELECTRODE AND METHOD FOR SYNTHESIZING POLYMER COMPOUND IN BINDER USED IN ADHESION LAYER THEREOF

(54) 発明の名称: リチウムイオンポリマー二次電池、該電池用電極及び該電池の密着層に用いる結着剤の中の高分子化合物の合成方法



(57) Abstract: A lithium ion polymer secondary battery comprising an electrode exhibiting excellent adhesion between a current collector and an active substance layer, excellent conductivity and enhanced cycle capacity sustaining characteristics in which an adhesion layer for bonding the current collector and the active substance layer is stable against organic solvent in electrolyte and exhibits long term shelf life and corrosion of the current collector due to strong acid, e.g. hydrofluoric acid, produced in the battery is suppressed. The lithium ion polymer secondary

battery comprises a positive electrode formed by providing a positive pole active substance layer containing a first binder and an active substance on the surface of a positive pole current collector, a negative electrode formed by providing a negative pole active substance layer containing a second binder identical to or different from the first binder and an active substance on the surface of a negative pole current collector, and electrolyte. A first adhesion layer is provided between the positive pole current collector and the positive pole active substance layer and a second adhesion layer is provided between the negative pole current collector and the negative pole active substance layer wherein the first and second adhesion layers contain a third binder and a conductive substance, respectively, and third binder is a polymer compound obtained by modifying the first or second binder with a modifying substance.

[続葉有]



(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒 添付公開書類:
169-8925 東京都 新宿区 高田馬場三丁目 2 3 番 3 号 — 国際調査報告書
ORビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

集電体と活物質層との密着性及び導電性に優れた電極を有し、かつサイクル容量維持特性を向上させた、更には集電体と活物質層とを接着する密着層が電解液中の有機溶媒に対して安定で長期保存性に優れ、電池内に発生するフッ酸等の強酸による集電体の腐食を抑制したりリチウムイオンポリマー二次電池であって; 正極集電体の表面に第1結着剤と活物質とを含む正極活物質層を設けた正極と、負極集電体の表面に第1結着剤と同一又は異なる第2結着剤と活物質とを含む負極活物質層を設けた負極と、電解質とを備え; 正極集電体と正極活物質層との間に第1密着層を有し、負極集電体と負極活物質層との間に第2密着層を有し、第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み; 第3結着剤が、第1結着剤又は第2結着剤を変性物質により変性させて得られる高分子化合物である、電極を有するリチウムイオンポリマー二次電池。

明 細 書

リチウムイオンポリマー二次電池、該電池用電極及び該電池の密着層に用いる結着剤の中の高分子化合物の合成方法

技術分野

本発明は、電極の集電体と活物質の間に密着層を有するリチウムイオンポリマー二次電池及び該電池の密着層に用いる結着剤の合成方法に関する。

背景技術

近年のビデオカメラやノート型パソコン等のポータブル機器の普及により薄型の電池に対する需要が高まっている。この薄型の電池として正極と負極を積層して形成されたりチウムイオンポリマー二次電池が知られている。この正極は、シート状の正極集電体の表面に正極活物質層を形成することにより作られ、負極は、シート状の負極集電体の表面に負極活物質層を形成することにより作られる。正極活物質層と負極活物質層の間には電解質層が介装される。この電池では、2つの活物質の電位差を電流として取出すための正極端子及び負極端子が正極集電体及び負極集電体に設けられ、このように積層されたものをパッケージで密閉することによりリチウムイオンポリマー二次電池が形成されている。このリチウムイオンポリマー二次電池ではパッケージから引出された正極端子及び負極端子を電池の端子として使用することにより所望の電気が得られるようになっている。

このような構造を有するリチウムイオンポリマー二次電池は電池電圧が高く、エネルギー密度も大きいため、非常に注目されている。そして前記集電体と活物質層との間にしばしば密着層が設けられる。この密着層に要求される特性として、集電体材料に対する密着力、活物質層中に含まれる結着剤との結着力、電解液中の有機溶媒に対して安定で長期保存性に優れること、熱的に安定で高温下に晒されたときに剥がれ等が生じないこと、電気化学的に安定で繰返しの充放電に耐えられること等が挙げられるが、未だ十分な解決は与えられていない。

例えば、このリチウムイオンポリマー二次電池の放電容量を更に増大させるた

めにはシート状の正極又は負極の面積を拡大させる必要がある。この正極又は負極の面積を単純に拡大するだけでは広い面積のために、その取扱いが困難になる不具合がある。この点を解消するために、拡大したシート状の正極又は負極を所望の大きさに折畳んだり、捲回したりすることも考えられる。しかし、シート状の正極又は負極を積層した状態で折畳みや捲回を行うと、折目部分における正極又は負極に撓みが生じ、その部分における正極シート又は負極シートがポリマー電解質層等の電解質層から剥離して電極と電解質界面の有効表面積が減少して放電容量が減少するとともに、電池内部に抵抗を生じさせて放電容量のサイクル特性を悪化させる不具合がある。また同様に、折目部分に撓みが生じることにより正極又は負極をそれぞれ形成している活物質層が集電体より剥離する問題もあった。更に、この電池は充電及び放電過程において、正極及び負極活物質中へのリチウムイオンの吸蔵、放出によって正極及び負極活物質層の膨張、収縮が起こり、これにより発生する応力により、活物質層が集電体より剥離する問題もあった。そこで、上記諸問題を解決するために、活物質層と集電体との間に密着層を形成し、この密着層により両者の剥離や密着性の低下を防止する方法が提案されている。

正極活物質層と正極集電体との間及び負極活物質層と負極集電体との間にそれぞれ設けられる密着層は、両者を接合する機能と導電性を担う機能の両方が必要であるため、両者を接合する機能を持つ結着剤材料としての高分子材料に電子伝導を担う導電性物質が分散して形成される。

上記諸問題を解決するための具体的従来技術として、第1に下記先行文献(1)～(5)に、活物質層と集電体との間に密着層を設け、この密着層によって両者の剥離や密着性の低下を防止する技術がそれぞれ提案されている。(1)特公平7-70328号公報には、結着剤と導電性フィラーからなる導電性塗膜で被覆された集電体が提案されている。この発明では、結着剤の材質としてフェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ビニール系樹脂、アルキッド系樹脂、合成ゴム等が挙げられている。(2)特開平9-35707号公報では、負極集電体上に炭素粉末とポリフッ化ビニリデン(PolyVinylidene Fluoride、以下、PVdFという。)からなる結着剤を含有する負極材層が形成され、負極集電体上に導電剤が混

入されたアクリル系共重合体からなる接着層を形成することが記載されている。この発明では、負極集電体が銅箔により形成された負極板に銅との接着性が高いアクリル共重合体を用いることにより高い接着効果が得られる。(3) 特開平10-149810号公報では、活物質層と集電体間にポリウレタン樹脂又はエポキシ樹脂を塗布した下塗層を形成している。この発明では、ポリウレタン樹脂又はエポキシ樹脂を塗布した下塗層を形成することにより電極における活物質塗膜層と集電体との間の密着性を向上させ、電池のサイクル容量維持特性を向上させることができる。

(4) 特開平10-144298号公報では、負極集電体と負極活物質層の間に黒鉛と結着剤とからなる接着層を設けている。この発明では、接着層に含まれる黒鉛が負極の集電効率を高めるように機能している。(5) 特開平9-213370号公報では、電池活物質層の電解質部及び電解質層の結着剤としてグラフト重合されたPVdFを用いている。この発明では、グラフト重合されたPVdFを電池活物質層の電解質部や電解質層の結着剤として用いることにより、集電体との接触効率を向上させている。

密着層に要求される特性として、集電体材料に対する密着力、活物質層中に含まれる結着剤との結着力、電解液中の有機溶媒に対して安定で長期保存性に優れること、熱的に安定で高温下に晒されたときに剥がれ等が生じないこと、電気化学的に安定で繰返しの充放電に耐えられること等が挙げられる。

しかし、上記(1)に示された技術では、結着剤として用いられるブチルゴムやフェノール樹脂等は電解液に侵されてしまうため、剥離してしまう問題があった。また(2)に示された技術でも、アクリル系共重合体は負極材層に含有するPVdFや負極集電体との結着力が強いため、負極集電体と負極材層との間に導電材が混入されたアクリル系共重合体を主成分とする結着層を形成することにより負極集電体と負極材層との結着力を高めることができるが、このアクリル系共重合体は電解液に侵されてしまうため、負極集電体から負極材料が剥離してしまう問題があった。更に(3)に示す技術でも、下塗層としてポリウレタン樹脂を用いた場合では、剥離強度、80%容量サイクル数はそれぞれ下塗層を形成しない電池に比べると向上しているが、実用上十分であるとは言えなかった。また、

エポキシ樹脂を用いた場合、電解液に侵されてしまうため、活物質層が集電体から剥離してしまうおそれがあった。

(4)に示された技術では、接着層に活物質中に含まれる結着剤と同様の物質を用いているため、接着層の活物質との密着力は良好であるが、集電体との密着性は活物質層を直接集電体に形成するものと大差なく、十分であるとは言えなかった。また、結着剤に電解液が浸透してしまうため、接着層と集電体との接着強度が弱い問題もあった。(5)に示す技術では、集電体に対する密着力の高いグラフト重合したポリマーを活物質層の結着剤に用いるため、密着層を設けることなく活物質層を集電体上に直接形成することができるが、このようなポリマーは難溶であるため使用する溶媒が限定されてしまう欠点があった。更に、電池内部よりこの溶媒を完全に除去するのは困難であり、溶媒が電池内部に残留すると電池性能に悪影響を及ぼすおそれもあった。

上記諸問題を解決するための第2の従来技術では、密着層に導電性物質として炭素材料粉末を分散させていた。しかし、この炭素材料粉末は伝導率が十分とは言えず、良好な導電性を得るためには炭素材料と結着剤材料との質量比(炭素材料/結着剤材料)を大きくする必要がある。密着層中の炭素材料の割合を大きくすると、密着層中の結着剤材料の割合が小さくなり、また炭素材料の嵩高さのため、結着剤材料の集電体や活物質層との接触面積が低下し、接着能力が不十分となってしまう問題があった。

上記諸問題を解決するための第3の従来技術では、集電体と活物質層との間に、ドット状、ストライプ状又は格子状のいずれかの塗工パターンを有する接着層が設けられた電池用電極が開示されている(特開平11-73947号)。この電池用電極では、上記接着剤層を形成するための塗料がスプレーにより或いは印刷により形成される。また集電体の活物質層保持面の面積に対する接着層の塗工面積の割合が30~80%である。

このように構成された電池用電極では、集電体と活物質層との間に所定の塗工パターンを有する接着層が形成されているため、集電体と活物質層との間の電子の授受を妨げることなく、両者の密着性を改善でき、サイクル特性を向上できる。具体的には、所定の塗工パターンを有する接着層により集電体と活物質層との密

着性が確保され、未塗工部において集電体と活物質層との間の電子の授受が円滑に行われ、電気抵抗を低く抑えることができる。

また、上記第3の従来技術に属する別の技術として、電池電極を構成する結着剤を電極材中に均一に分散させた電極が提案されている(特開平7-6752号)。この電極は、結着剤が分散した電極材を集電体上に形成し、この電極材を乾燥して加圧成形した後に熱処理することにより製造される。

上記2つの文献のように構成された電極を用いることにより、放電容量特性、特にサイクル特性に優れた高性能二次電池を作製できる。

しかし、上記第3の従来技術のうち、上記特開平11-73947号に記載された従来の電池用電極では、接着層をドット状、ストライプ状又は格子状のいずれかの塗工パターンに形成する必要がある、その接着層の形成が非常に困難であるという問題点がある。また、集電体と活物質層との間の電子の授受が行われる未塗工部における面積が比較的大きい場合にはその部分における密着性が十分に確保されずに剥離するという未だ解決すべき課題が残存していた。

また、上記特開平7-6752号に記載された従来の電極では、結着剤としてのポリマー或いは結着効果をもたらすポリマー電解質を完全に溶媒に溶かし、他の材料カーボン、活物質などと均一に混合して、塗工用スラリーを調製するので、作成した活物質層と集電体との密着強度が十分でなく、電池の充放電サイクル特性が低下するという未だ解決すべき課題が残存していた。その原因は、塗工用スラリーに添加しているカーボンなどの粉末材料が集電体と活物質層の界面に大量に存在するためと考えられる。

発明の開示

本発明の第1の目的は、正極集電体と正極活物質層との、又は負極集電体と負極活物質層との密着性及び導電性に優れ、かつサイクル容量維持特性の向上したリチウムイオンポリマー二次電池を提供することにある。

本発明の第2の目的は、正極集電体と正極活物質層との間の、又は負極集電体と負極活物質層との密着層が電解液中の有機溶媒に対して安定で長期保存性に優れるリチウムイオンポリマー二次電池を提供することにある。

本発明の第3の目的は、電池内に発生するフッ酸等の強酸による集電体の腐食を抑制し得るリチウムイオンポリマー二次電池を提供することにある。

本発明の第4の目的は、正極集電体と正極活物質層との、又は負極集電体と負極活物質層との間に設けられた密着層によりこれらの密着性及び導電性に優れたリチウムイオンポリマー二次電池の、前記密着層に用いられる結着剤の合成方法を提供することにある。

本発明の第5の目的は、集電体と活物質層との密着性及び導電性に優れ、かつ二次電池のサイクル容量維持特性を向上し得る二次電池用電極及びこれを用いた二次電池を提供することにある。

本発明の第1の態様は、正極集電体の表面に、高分子化合物を含む第1結着剤と正極活物質を含む正極活物質層が設けられた正極と、負極集電体の表面に、第1結着剤と同一又は異なる高分子化合物を含む第2結着剤と負極活物質とを含む負極活物質層が設けられた負極と、電解質とを備えたりチウムイオンポリマー二次電池において、

正極集電体と正極活物質層との間に第1密着層を有し、負極集電体と負極活物質層との間に第2密着層を有し、第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、第3結着剤が、第1結着剤若しくは第2結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物を変性物質により変性させて得られる高分子化合物を含む、リチウムイオンポリマー二次電池である。

この第1の態様によれば、第1及び第2密着層に含まれる第3結着剤に含まれる高分子化合物が、正極活物質層若しくは負極活物質層にそれぞれ含まれる第1結着剤若しくは第2結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物を変性物質により変性させて得られる高分子化合物であるため、正極活物質層又は負極活物質層に対する各密着層の密着力が高い。また、第1結着剤又は第2結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物を変性物質により変性させて得られる高分子化合物を第3結着剤が含ことにより正

極集電体又は負極集電体に対する各密着層の密着性も従来の結着剤を用いるより大幅に向上する。

本願発明の第2の態様は、正極集電体の表面に、第1結着剤と正極活物質を含む正極活物質層が設けられた正極と、負極集電体の表面に、前記第1結着剤と同一又は異なる第2結着剤と負極活物質を含む負極活物質層が設けられた負極と、電解質とを含むリチウムイオンポリマー二次電池において、

前記正極集電体と前記正極活物質層との間に第1密着層を有し、前記負極集電体と前記負極活物質層との間に第2密着層を有し、

前記第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、

前記第3結着剤が、フッ素含有高分子化合物を変性物質により変性させて得られる高分子化合物を含むことを特徴とするリチウムイオンポリマー二次電池である。

この第2の態様によれば、第3結着剤が、フッ素含有高分子化合物を変成物質によって変性されて得られる高分子化合物を含むから、正極集電体又は負極集電体に対する各密着層の密着性が従来の結着剤よりも大幅に向上する。

前記第1の態様において、前記第1又は第2結着剤に含まれる高分子化合物のいずれか一方又は双方は、フッ素含有高分子化合物であることが好ましい。このフッ素含有高分子化合物、又は第2若しくは第3の態様の第3結着剤に関するフッ素含有高分子化合物は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、PVdF、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はポリフッ化ビニルから選ばれたフッ素含有高分子化合物であることが更に好ましい。

上記フッ素含有高分子化合物は、ポリテトラフルオロエチレン、PVdFが電解液への耐久性が高いため好ましい。

第1又は第2の態様において、前記変性物質は、エチレン、スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル又はイソプレンから選ばれた化合物であることが、集電体と良好な密着性を得ることができるという観点から、好ましい。

より好ましくは、前記変性物質は、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチルである。

第1又は第2の態様において、前記第1及び第2密着層の厚さは、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

前記第1及び第2密着層の厚さが $0.5 \mu\text{m}$ 未満であると、集電体を腐食から保護する機能が低下し、放電容量のサイクル特性が悪くなる。また、第1及び第2密着層形成時に導電性粉末を均一に分散させることが困難になるため、内部インピーダンスの上昇を招く。前記第1及び第2密着層の厚さが $30 \mu\text{m}$ を越えると、電池反応に寄与しない部分の体積及び質量が増加するため、体積及び質量エネルギー密度が低下する。密着層の厚さは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましい。

第1又は第2の態様において、前記第1及び第2密着層の中に分散剤を更に $0.1 \sim 20$ 質量%含有することが好ましい。

分散剤を第1及び第2密着層中に $0.1 \sim 20$ 質量%含有させることにより導電性物質を第1及び第2密着層中に均一に分散できる。前記分散剤の例としては、酸性高分子系分散剤、塩基性高分子系分散剤又は中性高分子系分散剤等が挙げられる。分散剤の含量が 0.1 質量%未満であると、導電性粉末の分散が分散剤を添加しない場合と差がなく、添加した効果が得られない。分散剤の含量は 20 質量%を越えても、導電性粉末の分散状況は変わらず、電池反応に寄与するものではないため過剰に添加する必要がない。分散剤の含有量は $2 \sim 15$ 質量%が更に好ましい。

第1又は第2の態様において、前記導電性物質が粒径 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、この物質として黒鉛化度 50% 以上の炭素材を用い、第1及び第2密着層に含まれる第3結着剤と導電性物質との質量比（第3結着剤／導電性物質）が $13/87 \sim 50/50$ であることが好ましい。

前記質量比が $13/87$ 未満であると、密着層中の第3結着剤の存在割合が小さく、十分な密着力を得ることができない。前記質量比が $50/50$ を越えると、密着層中の導電性物質が少なく、集電体層と活物質層間の電子移動が十分に行えず、内部インピーダンスが上昇する。第3結着剤と導電性物質との質量比は $14/86 \sim 33/67$ が更に好ましい。

本発明の第3の態様は、リチウムイオンポリマー二次電池の密着層に含まれる第3結着剤の合成方法であって、第3結着剤が、(a)第1の態様における第1結着剤若しくは第2結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又は(b)この(これらの)高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物を、又は(c)第2の態様におけるフッ素含有高分子化合物を、変性物質により変性させることにより合成され、第3結着剤を100質量%とするとき、第3結着剤に含まれる変性物質の割合が2～50質量%であることを特徴とする結着剤の合成方法である。

第3結着剤に含まれる変性物質の割合を上記割合とすることにより密着性及び導電性に優れた第3結着剤が得られる。結着剤に含まれる変性物質の割合が2質量%未満であると、集電体への接着強度が減少し、50質量%を越えると、溶媒に溶解しにくくなる。結着剤に含まれる変性物質の割合は10～30質量%が好ましい。

前記変性物質による変性は、前記(a)、(b)又は(c)の高分子化合物に放射線を照射した後で、被照射物に変性物質を混合してグラフト重合することにより行うことが好ましい。前記変性物質による変性は、(a)、(b)又は(c)の高分子化合物に変性物質を混合し、混合物に対して放射線を照射してグラフト重合する方法により行ってもよい。

前記(a)、(b)又は(c)の高分子化合物への放射線照射は、(a)、(b)又は(c)の高分子化合物への吸収線量が1～120kGyになるように γ 線を照射することが好ましい。

前記吸収線量が1kGy未満であったり、又は120kGyを越えると、得られる結着剤の接着強度が低くなる不具合を生じる。

本発明の第4の態様は、前記第1又は第2の態様のリチウムイオンポリマー二次電池であって、

第1及び第2導電性物質が粒径0.1～20 μ mの金属又は部分金属酸化物を含み、第1密着層に含まれる第3結着剤と第1導電性物質との質量比(第3結着剤/第1導電性物質)及び第2密着層に含まれる第3結着剤と第2導電性物質との質量比(第3結着剤/第2導電性物質)がそれぞれ13/87～75/25で

あるリチウムイオンポリマー二次電池である。

前記第 1 及び第 2 密着層に含まれる第 1 及び第 2 導電性物質が金属又は部分金属酸化物を含むことにより、その金属の持つ良好な電気伝導性に起因して、従来より導電性物質として使用されていた炭素材料に比べて密着層中への添加量を減少させても良好な電子伝導性を得ることができる。更に第 1 及び第 2 導電性物質の粒径、第 1 密着層に含まれる第 3 結着剤と第 1 導電性物質との質量比（第 3 結着剤／第 1 導電性物質）及び第 2 密着層に含まれる第 3 結着剤と第 2 導電性物質との質量比（第 3 結着剤／第 2 導電性物質）の範囲をそれぞれ所定の範囲に規定することにより、良好な密着性、電子伝導性及びサイクル容量維持特性が得られる。

前記第 1 及び第 2 導電性物質はアルミニウム、銅、鉄、ニッケル、コバルト、銀、金、白金、パラジウム及びこれら金属の一部が酸化した部分金属酸化物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物又は合金をそれぞれ含むことが好ましい。

前記第 1 及び第 2 密着層は、酸性高分子系分散剤、塩基性高分子系分散剤又は中性高分子系分散剤を更に含むことが好ましい。

本発明の第 5 の態様は、ポリマー結着剤を含む密着層を介して集電体の片面又は両面に活物質層が設けられた二次電池用電極において、ポリマー結着剤の一部が粒子状態で密着層に存在し、その粒子状ポリマー結着剤の体積平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である二次電池用電極である。

前記密着層中に存在する粒子状ポリマー結着剤が、粒子状態で存在する導電性物質とともに集電体と密着層との界面、及び活物質層と密着層との界面に存在してそれらの密着性を向上させる。粒子状ポリマー結着剤が存在しない集電体と密着層との界面部分、及び活物質層と密着層との界面部分には導電性物質が存在し、その導電性物質の存在によりその界面における電子の授受が円滑に行われ、電気抵抗が低く維持される。更に、密着層に粒子状ポリマー結着剤が存在することにより、密着層の内部の凝集力が向上し、電池のサイクル容量維持特性が向上する。

前記ポリマー結着剤の主成分はフッ素系樹脂であることが好ましい。

前記ポリマー結着剤の主成分をフッ素系樹脂とすることにより電解液に対する

耐久性が高い二次電池用電極を得ることができる。

前記ポリマー結着剤はポリフッ化ビニリデンにアクリル酸又はメタクリル酸をモノマーとしてグラフト重合した化合物であることが好ましい。

前記変性物質としてアクリル酸又はメタクリル酸を用いることにより集電体と良好な密着性を有する密着層を含む二次電池用電極を得ることができる。

前記密着層の表面に平行な密着層中の断面における粒子状ポリマー結着剤の面積密度が $1 \sim 100$ 個/ cm^2 であることが好ましい。

前記粒子状ポリマー結着剤の面積密度を $1 \sim 100$ 個/ cm^2 とすることにより、集電体と密着層との界面、及び活物質層と密着層との界面における粒子状ポリマー結着剤の分布密度を適度にし、その界面における密着性と導電性の双方を確保する。

面積密度が 100 個/ cm^2 を越えると、上述した界面における導電性が低下し、 1 個/ cm^2 未満であると、上述した界面における密着性が低下する。更に好ましい面積密度は $10 \sim 80$ 個/ cm^2 である。

本発明の第6の態様は、前記第5の態様の二次電池用電極を含む二次電池である。

この二次電池は、サイクル容量維持特性が優れている。

図面の簡単な説明

図1は、本発明のリチウムイオンポリマー二次電池の電極体を示す部分断面構成図である。

図2は、実施例5～11及び比較例5，6で得られた第3結着剤の評価試験②の結果を示す図である。

図3は、実施例5～11及び比較例5，6で得られた第3結着剤の評価試験④の結果を示す図である。

図4は、実施例12～16及び比較例7，8で得られた第3結着剤の評価試験②の結果を示す図である。

図5は、実施例12～16及び比較例7，8で得られた第3結着剤の評価試験④の結果を示す図である。

図6は、本発明の第3実施態様のリチウムイオンポリマー二次電池を示す図7のA-A線断面構成図である。

図7は、本発明の第3実施態様のリチウムイオンポリマー二次電池の斜視図である。

図8は、本発明の第4実施態様のリチウムイオンポリマー二次電池を示す図9のB-B線断面構成図である。

図9は、本発明の第4実施態様のリチウムイオンポリマー二次電池の斜視図である。

図10は、実施例38のポリマー溶液を塗布乾燥した結着剤粒子の電子顕微鏡写真図である。

好ましい実施態様

本発明の第1実施態様のリチウムイオンポリマー二次電池は第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、第3結着剤が、第1結着剤又は第2結着剤を変性物質により変性させて得られる高分子化合物であることを特徴とする。

「変性」とは、性質が変わることを意味し、本明細書では、高分子化合物を変性物質により変性することにより、変性前の高分子化合物が持つ性質だけでなく、変性物質が持つ性質も併せ持ったり、両者にはない性質を新たに持たせることを意味する。

この変性された高分子化合物は活物質層中の第1結着剤又は第2結着剤を主基とするため、活物質層との密着性が高い。一方、集電体との密着性が高い変性物質により変性されていることにより集電体との密着性も活物質層と同様の結着剤を用いる場合より大幅に向上する。このため、活物質層の集電体からの剥がれが抑制され、サイクル特性が向上する。

また、変性高分子化合物は活物質層に用いる結着剤に比べて変性されたことにより化学的に安定となり、電解液に対して溶解されることなく活物質層の集電体からの剥がれが抑制される。また同様の理由から密着層中に分散された導電性物質が崩落することなく保持されるため良好な電子伝導を維持し、長期保存性やサ

イクル特性に優れる。また、化学的に安定な層に集電体が被覆されるため、電池内部でフッ酸などが発生した場合でも密着層が保護層となり集電体の腐食を抑制できる。

更に、変性高分子化合物は活物質層に用いる結着剤に比べて変性されたことにより熱的に安定となり、電池が高温下におかれても電池内溶媒に溶解することがなく電池の劣化を抑制できる。変性高分子化合物は活物質層に用いる結着剤に比べて変性されたことにより電気化学的に安定となり、正極が満充電時に高電位下におかれても劣化することがなく、安定した密着力と導電性を保つ。また電解液が変性高分子化合物中に浸透するのが困難であるため、集電体への電解液の付着がほとんどなく、満充電時における正極集電体の溶出が抑制できる。

次に、本発明のリチウムイオンポリマー二次電池の製造手順を説明する。

先ず、本発明の第2の実施態様として、正極活物質層又は負極活物質層にそれぞれ含有された結着剤を形成する高分子化合物を変性物質により変性させ、この変性高分子化合物を第1及び第2密着層の第3結着剤とする。

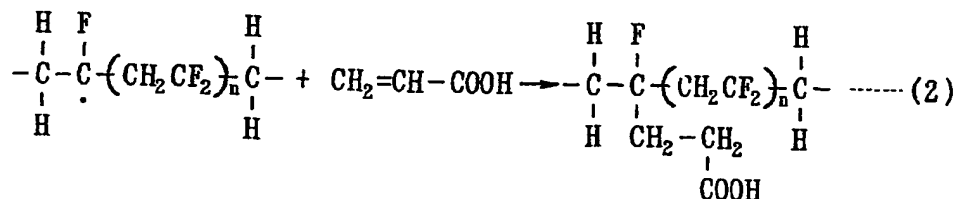
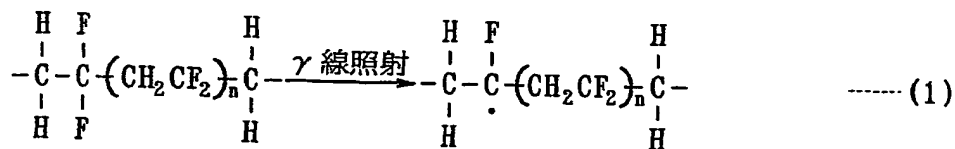
第1及び第2密着層は化学的、電気化学的、熱的に安定であることが要求されるため、活物質に用いられる第1又は第2結着剤に含まれ、かつ変性高分子化合物の原料となる高分子化合物は、分子内にフッ素を含む高分子化合物であることが好ましい。このフッ素含有高分子化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、PVdF、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル等が挙げられる。

このフッ素含有高分子化合物を変性させる手法として、グラフト重合、架橋等が挙げられる。グラフト重合に用いられる変性物質としては、エチレン、スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル等の化合物が挙げられる。特にアクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチルを用いた場合に集電体と良好な密着性を得ることができる。

架橋に用いられる変性物質としては、不飽和結合を2つ以上有する化合物、例

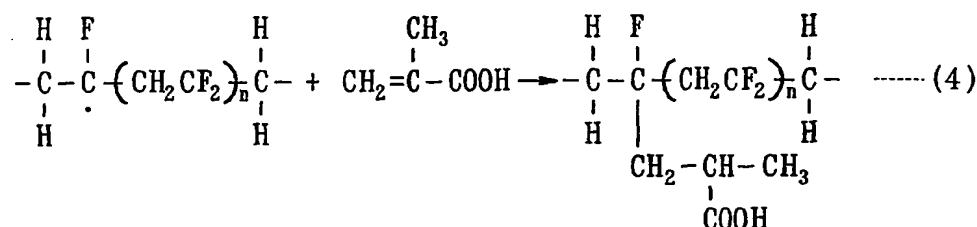
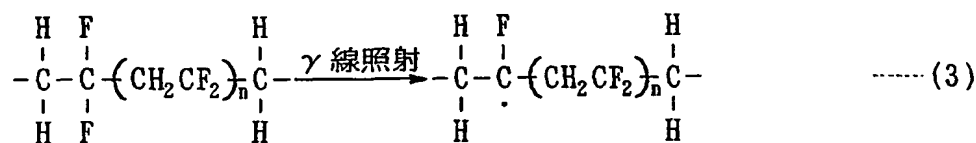
えばブタジエン、イソプレン等が挙げられる。また、架橋は加硫することによって行ってもよい。

この実施態様の1つの例として、グラフト重合について述べる。グラフト重合させる方法としては触媒法、連鎖移動法、放射線法、光重合法及び機械的切断法等がある。例えば放射線法では、高分子化合物とグラフト化材料となる化合物とを一緒にして、放射線を連続的又は間欠的に放射することにより重合でき、グラフト化材料と高分子化合物とを接触させる前に主基である高分子化合物を予備放射することが好ましい。具体的には、高分子化合物に放射線を照射した後で、前記被照射物にグラフト化材料となる変性物質を混合することにより、高分子化合物を主鎖とし変性物質を側鎖とした変性高分子化合物を得ることができる。グラフト重合に用いる放射線は、電子ビーム、X線又は γ 線が挙げられる。高分子化合物への吸収線量が1～120 kGyになるように γ 線を照射する。主基である高分子化合物に放射線を照射することにより片末端にラジカルが形成され、グラフト化材料が重合しやすくなる。下記化学式(1)及び化学式(2)にPVdFとアクリル酸の放射線法によるグラフト重合を示す。



化学式(1)に示すように、PVdFに放射線として γ 線を照射することによりPVdFの分子内にラジカルを形成する。化学式(2)に示すように、この分子内にラジカルを有するPVdFにアクリル酸を接触させて、PVdFのラジカルにアクリル酸の二重結合部分がグラフト重合される。

また別の例として化学式(3)及び化学式(4)にPVdFとメタクリル酸のグラフト重合を示す。



化学式（３）に示すように、PVdFが放射線としてγ線を照射することによりPVdFの分子内にラジカルを形成し、化学式（４）で分子内にラジカルを有するPVdFにメタクリル酸を接触させて、PVdFのラジカルにメタクリル酸の二重結合部分がグラフト重合される。

グラフト重合は活性化したポリマー主鎖がグラフト化するモノマーと接触している時間の長さ、放射線によるポリマー主鎖の予備活性の程度、前記モノマーがポリマー主鎖を透過する能力、グラフト化されるポリマー及びモノマー接触しているときの温度等によりそれぞれグラフト化生成物が異なる。グラフト化するモノマーが酸である場合、モノマーを含有するグラフト反応溶液を随時にサンプリングして、アルカリにより滴定し、残留するモノマー濃度を測定することにより、グラフト重合反応が進行した程度を観測することができる。得られた組成物中のグラフト化の割合は、最終質量の１０～３０％が望ましい。

このようにして得られたグラフト重合された変性高分子化合物を密着層の第３結着剤とし、この第３結着剤を溶媒に溶解してポリマー溶液を作製し、ポリマー溶液中に導電性物質を分散させて第１及び第２密着層スラリーを調製する。導電性物質には粒径０．５～３０μm、黒鉛化度５０％以上の炭素材が用いられる。第３結着剤と導電性物質との質量比（第３結着剤／導電性物質）が１３／８７～５０／５０になるように混合して密着層のスラリーを調製する。溶媒にはジメチルアセトアミド（DiMethylAcetamide、以下、DMAという。）、アセトン、ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリドンが用いられる。

次いで、シート状の正極及び負極集電体をそれぞれ用意し、この正極及び負極

集電体に調製した第1及び第2密着層スラリーをドクターブレード法によりそれぞれ塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さが $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ の第1及び第2密着層を有する正極又は負極集電体を形成する。乾燥後の正極及び負極の密着層厚さは $1 \sim 15 \mu\text{m}$ が好ましい。シート状の正極集電体としてはAl箔が、負極集電体としてはCu箔がそれぞれ挙げられる。ここでドクターブレード法とは、キャリアフィルムやエンドレスベルト等のキャリア上に載せて運ばれるスリップの厚さをドクターブレードと呼ばれるナイフエッジとキャリアとの間隔を調整することによってシートの厚さを精密に制御する方法である。

次に、正極活物質層、負極活物質層及び電解質層に必要な成分をそれぞれ混合して正極活物質層塗工用スラリー、負極活物質層塗工用スラリー及び電解質層塗工用スラリーをそれぞれ調製する。

得られた正極活物質層塗工用スラリーを第1密着層を有する正極集電体上にドクターブレード法により塗布して乾燥し、圧延することにより正極を形成する。また負極も同様にして、得られた負極活物質層塗工用スラリーを第2密着層を有する負極集電体上にドクターブレード法により塗布して乾燥し、圧延することにより負極を形成する。正極又は負極活物質層は乾燥後の厚さが、 $20 \sim 250 \mu\text{m}$ となるように形成する。電解質層は得られた電解質層塗工用スラリーを剥離紙上に電解質層の乾燥厚さが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、剥離紙より剥がして形成する。また、電解質層塗工用スラリーを正極表面や負極表面に塗工して乾燥し、電解質層を形成してもよい。それぞれ形成した正極と電解質層と負極を順に積層し、積層物を熱圧着することにより、図1に示すように、シート状の電極体が形成される。

最後に、この電極体にNiからなる正極リード及び負極リードをそれぞれ正極集電体及び負極集電体に溶接し、開口部を有する袋状に加工したラミネートパッケージ材に収納し、減圧条件下で熱圧着により開口部を封止して、シート状のリチウムイオンポリマー二次電池が作製できる。

次に本発明の第3の実施態様を図面に基づいて説明する。

図6に示すように、リチウムイオンポリマー二次電池111は、正極用結着剤

と正極活物質とを含む正極活物質層を正極集電体層 1 1 2 の表面に設けることにより構成された正極 1 1 3 と、負極用結着剤と負極活物質とを含む負極活物質層 1 1 6 を負極集電体層 1 1 7 の表面に設けることにより構成された負極 1 1 8 と、正極 1 1 3 の正極活物質層 1 1 1 表面と負極 1 1 8 の負極活物質層 1 1 6 表面との間に介装されたポリマー電解質層 1 2 1 とを備える。

正極集電体層 1 1 2 は A 1 箔により形成され、正極活物質層 1 1 1 は、正極活物質と、正極用結着剤とを含む。正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_4 等の粉末が用いられる。一方、負極集電体層 1 1 7 は Cu 箔により形成され、負極活物質層 1 1 6 は、負極活物質と、負極用結着剤とを含む。負極活物質としては、グラファイト等の炭素材料の粉末が用いられる。

正極用結着剤及び負極用結着剤は、化学的、電気化学的、熱的に安定であることが要求されるため、正極用結着剤及び負極用結着剤の主成分は、分子内にフッ素を含む高分子化合物であることが好ましい。このフッ素含有高分子化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル等が挙げられる。

またポリマー電解質層 1 2 1 としては、有機溶媒（例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等）に、リチウム塩（例えば、 LiPF_6 や LiBF_4 等）を溶かした電解液が含まれるポリマーシート（例えば、ポリフッ化ビニリデンやポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂や、ポリエチレンオキサイド等のポリマーのシート）が用いられる。

正極集電体層 1 1 2 と正極活物質層 1 1 1 との間には、第 1 結着剤と第 1 導電性物質を含む第 1 密着層 1 1 4 が介装され、負極集電体層 1 1 7 と負極活物質層 1 1 6 との間には、第 2 結着剤と第 2 導電性物質を含む第 2 密着層 1 1 9 が介装される。第 1 密着層 1 1 4 は第 1 結着剤に第 1 導電性物質を分散させて形成される。同様にして、第 2 密着層 1 1 9 は第 2 結着剤に第 2 導電性物質を分散させて形成される。第 1 密着層 1 1 4 又は第 2 密着層 1 1 9 は化学的、電気化学的、熱

的に安定であり、集電体層及び活物質層との密着性が要求されるため、第1結着剤又は第2結着剤の主成分には、正極活物質層又は負極活物質層にそれぞれ含有される正極用結着剤又は負極用結着剤の主成分を用いる。第1及び第2導電性物質には、それぞれ粒径 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の金属又は部分金属酸化物が用いられる。これら第1及び第2導電性物質の粒径は $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。好ましくは $0.3 \sim 15 \mu\text{m}$ である。粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満であると、粒子が凝集してしまい、十分に集電体上に導電性物質を分散できなくなるため、電子伝導度が小さくなり、出力特性が悪くなる。また、凝集した部分は、結着剤の比率が小さくなるため、密着力が低下し、サイクル特性も悪くなる。粒径が $20 \mu\text{m}$ を越えると、密着層の厚さが厚くなるため、特に体積エネルギー密度が減少する。また、導電性物質同士の接触が困難となるため、電子伝導度も小さくなり出力特性が悪くなる。金属としては、アルミニウム、銅、鉄、ニッケル、コバルト、銀、金、白金又はパラジウム等が例示され、部分金属酸化物としては、上述した金属の一部が酸化した酸化物が例示される。第1及び第2導電性物質には、上述した金属又は部分金属酸化物からなる群より選ばれた1種又は2種以上の混合物又は合金が用いられる。第1及び第2導電性物質を金属又は部分金属酸化物とすることにより、少量の添加で良好な電子伝導性を得られるため、導電性物質の体積を大幅に減少できる。そのため、結着剤量を増加させることができ、良好な密着性が得られる。

本発明の第3の実施態様の特徴ある構成は、第1密着層114に含まれる第1結着剤と第1導電性物質との質量比（第1結着剤／第1導電性物質）及び第2密着層119に含まれる第2結着剤と第2導電性物質との質量比（第2結着剤／第2導電性物質）がそれぞれ $13/87 \sim 75/25$ になるように混合することにある。第1密着層114に含まれる第1結着剤と第1導電性物質との質量比及び第2密着層119に含まれる第2結着剤と第2導電性物質との質量比を、それぞれ上記の範囲に規定することにより、正極集電体と正極活物質層又は負極集電体と負極活物質層との密着性及び導電性に優れ、かつサイクル容量維持特性を向上したりリチウムイオンポリマー二次電池を得ることができる。第1結着剤／第1導電性物質及び第2結着剤／第2導電性物質はそれぞれ $13/87 \sim 75/25$ である。好ましくは $14/86 \sim 33/67$ である。質量比が $13/87$ 未満であ

ると、結着剤の比率が少なく、十分な密着力を得ることができない。質量比が75/25を越えると、密着層に含まれる導電性物質が少なく、集電体と活物質層間の電子移動が十分に行えず、内部インピーダンスが上昇する。

正極113を作製するには、シート状のAl箔からなる正極集電体を用意し、この正極集電体112に、調製された第1密着層スラリーを塗布して乾燥し、乾燥後の第1密着層厚さが0.5~30 μ mの第1密着層を有する正極集電体を形成する。乾燥後の第1密着層厚さは1~15 μ mが好ましい。正極活物質層に必要な成分を混合して正極活物質層塗工用スラリーを調製する。得られた正極活物質層塗工用スラリーを第1密着層を有する正極集電体表面に塗布して乾燥し、圧延することにより正極113を形成する。正極活物質層は乾燥後の厚さが、20~250 μ mとなるように形成する。

負極118を作製するには、シート状のCu箔からなる負極集電体を用意し、この負極集電体に、調製された第2密着層スラリーを塗布して乾燥し、乾燥後の第2密着層厚さが0.5~30 μ mの第2密着層を有する負極集電体を形成する。乾燥後の負極の密着層厚さは1~15 μ mが好ましい。負極活物質層に必要な成分をそれぞれ混合して負極活物質層塗工用スラリーを調製する。正極の作製方法と同様にして、得られた負極活物質層塗工用スラリーを第2密着層を有する負極集電体表面に塗布して乾燥し、圧延することにより負極を形成する。負極活物質層は乾燥後の厚さが、20~250 μ mとなるように形成する。

ポリマー電解質層121を作製するには、ポリマー電解質層に必要な成分をそれぞれ混合してポリマー電解質層塗工用スラリーを調製する。この調製したポリマー電解質層塗工用スラリーを剥離紙上にポリマー電解質層の乾燥厚さが10~150 μ mとなるように塗布して乾燥し、剥離紙より剥がすことによりポリマー電解質層が得られる。

ポリマー電解質層121をその略中央から折返して負極118の基端部の両面を被覆するように積層し、この部分積層体に正極113を積層することにより、積層体を作製する。次いでこの積層体を扁平なロール状に巻くことによりロール体122を作製する(図6及び図7)。次に図7に示すように、一端がロール体122の正極集電体層112に電氣的に接続された単一のシート状のNiからなる

正極端子 1 2 3 をロール体 1 2 2 の一方の端縁 1 2 2 a から突設し、一端がロール体 1 2 2 の負極集電体層 1 1 7 に電氣的に接続された単一のシート状の N i からなる負極端子 1 2 4 をロール体 1 2 2 の他方の側縁 1 2 2 b から突設する。更に上記正極端子 1 2 3 の他端及び負極端子 1 2 4 の他端を表出するように上記ロール体 1 2 2 がパッケージ 1 2 5 (図 6 及び図 7) により密閉される。開口部を有する袋状に加工したラミネートパッケージ材 1 2 5 に上記正極端子 1 2 3 の他端及び負極端子 1 2 4 の他端を表出するように上記ロール体 1 2 2 を収納し、減圧条件下で熱圧着により開口部を封止することにより、シート状のリチウムイオンポリマー二次電池を作製する。

次に本発明の第 4 の実施態様を示す。図 8 において、図 6 と同一符号は同一部品を示す。

この実施態様では、略同一の大きさに形成された正極 1 1 3、負極 1 1 8 及びポリマー電解質層 1 2 1 を積層して積層体が作製され、この積層体を葛折りした後に、パッケージに收容される。ここで「積層体を葛折りする」とは、積層体をジグザグに（蛇行するように）折り曲げることをいう。上記以外は第 1 の実施態様と同一に構成される。

次に上記正極 1 1 3 及び負極 1 1 8 を用いて二次電池を製造する方法を説明する。

先ず負極 1 1 8、ポリマー電解質層 1 2 1 及び正極 1 1 3 を積層することにより、積層体を作製する。次いでこの積層体を葛折りして扁平な葛折り体 1 5 2 を作製する（図 8 及び図 9）。次に図 9 に示すように、一端が葛折り体 1 5 2 の正極集電体層 1 1 2 に電氣的に接続された単一のシート状の正極端子 1 2 3 を葛折り体 1 5 2 の一方の側縁 1 5 2 a から突設し、一端が葛折り体 1 5 2 の負極集電体層 1 1 7 に電氣的に接続された単一のシート状の負極端子 1 2 4 を葛折り体 1 5 2 の他方の側縁から突設する。更に上記正極端子 1 2 3 の他端及び負極端子 1 2 4 の他端を表出するように上記葛折り体 1 5 2 がパッケージ 1 2 5 (図 8 及び図 9) により密閉される。

このように構成されたりチウムイオンポリマー二次電池 1 5 0 では第 1 の実施

態様の電池と比較して、組立て工数を低減できる。

次に本発明の第5の実施態様について説明する。

図1に示すように、リチウムイオンポリマー二次電池は、正極11と負極14を積層して形成された電極体10を有する。この正極11は、シート状の正極集電体12の表面に正極活物質層13を設けることにより作られ、負極14は、シート状の負極集電体16の表面に負極活物質層17を設けることにより作られる。正極活物質層13と負極活物質層17の間に電解質層18が介装された状態で正極11と負極14が積層されて電極体10が形成される。ここで、正極活物質層13には LiCoO_2 等の活物質の他に第1結着剤が含まれており、負極活物質層17にはグラファイト系の活物質の他に第2結着剤が含まれている。

正極集電体12と正極活物質層13との間には第1密着層19が設けられ、負極集電体16と負極活物質層17との間には第2密着層21が設けられる。第1及び第2密着層19、21にはポリマー結着剤と導電性物質の双方がそれぞれ含まれる。この実施態様におけるポリマー結着剤は、第1結着剤又は第2結着剤を変性物質により変性させた高分子化合物である。なお、「変性」とは、上記実施態様1において述べたのと同じ意味である。本実施態様の二次電池用電極は、このポリマー結着剤の一部が粒子状態で密着層19、21中に存在し、その粒子状ポリマー結着剤の体積平均粒径は $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

このような構成の電池用電極11、14では、密着層19、21に存在する粒子状ポリマー結着剤が、粒子状態で存在する導電性物質とともに集電体12、16と密着層19、21との界面、及び活物質層13、17と密着層19、21との界面に存在してその密着性を向上させる。粒子状ポリマー結着剤が存在しない集電体12、16と密着層19、21との界面部分、及び活物質層13、17と密着層19、21との界面部分には導電性物質が存在し、その導電性物質の存在によりその界面部分における電子の授受が円滑に行われ、電気抵抗が低く維持される。

また、ポリマー結着剤の一部が粒子状態で密着層19、21中に存在することにより、密着層19、21自体の機械的強度は向上し、この密着層19、21に

密着して積層される活物質層 13, 17 の強度も向上させることができる。更に、本発明における密着層 19, 21 は、ドット状、ストライプ状又は格子状等の限定された塗工パターンに形成する必要がなく、このような所定の塗工パターンで形成する必要がある場合に比較して、その密着層 19, 21 の形成が容易になる。

次に、本発明の第 5 の実施態様の二次電池用電極の製造手順を説明する。

先ず、正極活物質層又は負極活物質層にそれぞれ含有される結着剤を変性物質により変性させ、この変性高分子化合物を第 1 及び第 2 密着層のポリマー結着剤とする。

第 1 及び第 2 密着層 19, 21 は化学的、電気化学的、熱的に安定であることが要求されるため、活物質層に用いられる第 1 又は第 2 結着剤であり、かつ変性高分子化合物の原料となる高分子化合物は、分子内にフッ素を含む高分子化合物であることが好ましい。このフッ素含有高分子化合物としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、PVdF、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリフッ化ビニル等が挙げられる。

このフッ素含有高分子化合物を変性させる手法として、グラフト重合、架橋等が挙げられる。グラフト重合に用いられる変性物質としては、エチレン、スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル等の化合物が挙げられる。特にアクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチルを用いた場合に集電体と良好な密着性を得ることができる。

架橋に用いられる変性物質としては、不飽和結合を 2 つ以上有する化合物、例えばブタジエン、イソプレン等が挙げられる。また、架橋は加硫することによって行ってもよい。

このようにして得られた変性高分子化合物を密着層のポリマー結着剤とし、このポリマー結着剤を溶媒に部分的に溶解して粒状ポリマー含有ポリマー溶液を調製し、このポリマー溶液中に導電性物質を分散させて第 1 及び第 2 密着層スラリーを調製する。導電性物質には粒径 0.5 ~ 30 μm 、黒鉛化度 50 % 以上の炭素材が用いられる。ポリマー結着剤と導電性物質との重量比（ポリマー結着剤／

導電性物質)が13/87~50/50になるように混合して密着層のスラリーを調製する。溶媒にはジメチルアセトアミド (DiMethylAcetamide、以下、DMA という。)、アセトン、ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリドンが用いられる。

次いで、シート状の正極及び負極集電体12, 16をそれぞれ用意し、この正極及び負極集電体12, 16に、上記のようにして調製した第1及び第2密着層スラリーをドクターブレード法によりそれぞれ塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さが0.5~30 μ mの第1及び第2密着層19, 21を有する正極又は負極集電体12, 16を形成する。乾燥後の密着層19, 21の厚さは1~15 μ mが好ましい。シート状の正極集電体12の例としてはAl箔が、負極集電体16の例としてはCu箔がそれぞれ挙げられる。ここでドクターブレード法とは、キャリアフィルムやエンドレスベルト等のキャリア上に載せて運ばれるスリップの厚さをドクターブレードと呼ばれるナイフエッジとキャリアとの間隔を調整することによってシートの厚さを精密に制御する方法である。

次に、正極活物質層13及び負極活物質層17に必要な成分をそれぞれ混合して正極活物質層塗工用スラリー及び負極活物質層塗工用スラリーをそれぞれ調製する。正極に関しては、得られた正極活物質層塗工用スラリーを第1密着層19を有する正極集電体12上にドクターブレード法により塗布して乾燥し、圧延する。また負極14に関しても同様にして、得られた負極活物質層塗工用スラリーを第2密着層21を有する負極集電体16上にドクターブレード法により塗布して乾燥し、圧延する。ここで、正極又は負極活物質層13, 17は乾燥後の厚さが、20~250 μ mとなるように形成する。このようにして本発明の二次電池用正極11及び本発明の二次電池用負極14を形成する。

次に、本発明の実施態様5の電極を含む本発明の実施態様6としての二次電池を説明する。

本発明の実施態様5の電極を含む二次電池は上述の二次電池用正極11及び二次電池用負極14を含むことを特徴とする。具体的な製造手順は、先ず、上述の二次電池用正極11及び二次電池用負極14を準備する。そして電解質層18に

必要な成分を混合して電解質層塗工用スラリーを調製する。得られた電解質層塗工用スラリーを剥離紙上に電解質層 18 の乾燥厚さが $10 \sim 150 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、剥離紙より剥がして形成する。また、電解質層塗工用スラリーを正極 11 表面や負極 14 の表面に塗工し、乾燥して電解質層 18 を形成してもよい。そして正極 11 と電解質層 18 と負極 14 を順に積層し、この積層物を熱圧着することにより、図 1 に示すシート状の電極体 10 を形成する。

図示していないが、その後、この電極体 10 に Ni からなる正極リード及び負極リードをそれぞれ正極集電体 12 及び負極集電体 16 に溶接し、開口部を有する袋状に加工したラミネートパッケージ材に収納し、減圧条件下で熱圧着により開口部を封止することにより本発明のリチウムイオンポリマー二次電池が作製できる。

次に本発明の実施例を比較例とともに説明する。

<実施例 1>

まず、第 1 及び第 2 結着剤として PVdF 粉末 50 g を、変性物質として 15 質量% アクリル酸水溶液 260 g をそれぞれ用意した。次いで、PVdF 粉末をポリエチレン製パックに入れて真空パックし、PVdF への吸収線量が 50 kGy となるようにコバルト 60 を γ 線源として γ 線を照射した。次に、 γ 線照射した PVdF 粉末をポリエチレン製パックより取出して窒素雰囲気に移し、前記 15 質量% アクリル酸水溶液 260 g 中に PVdF を供給して 80°C に保持し、アクリル酸水溶液と反応させて上記化学式 (2) に示すグラフト重合により生成したアクリル酸グラフト化 PVdF (Acrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride、以下、AA-g-PVdF という。) を合成した。

反応溶液のサンプルを採取し、PVdF にグラフト重合反応したアクリル酸の減少量を滴定により逐次測定し、AA-g-PVdF 中のグラフト化されたアクリル酸基の含有割合が 17 質量% になったら、反応を止めて得られた固体状生成物を純水で洗浄して乾燥させ、これを第 3 結着剤とした。

＜実施例 2＞

変性物質を 15 質量%メタクリル酸水溶液 260 g にした以外は実施例 1 と同様にして第 3 結着剤を得た。

＜実施例 3＞

変性物質を 15 質量%アクリル酸メチル水溶液 260 g にした以外は実施例 1 と同様にして第 3 結着剤を得た。

＜実施例 4＞

変性物質を 15 質量%メタクリル酸メチル水溶液 260 g にした以外は実施例 1 と同様にして第 3 結着剤を得た。

＜比較例 1＞

第 3 結着剤として市販されているアクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体を用意した。

＜比較例 2＞

第 3 結着剤として市販されている PVdF のホモポリマーを用意した。

＜比較例 3＞

第 3 結着剤として市販されている PVdF-HFP のコポリマーを用意した。

＜比較例 4＞

変性物質を 1 質量%クロトン酸を含む水溶液 2600 g にした以外は実施例 1 と同様にして第 3 結着剤を得た。

＜比較評価 1＞

実施例 1～4 及び比較例 1～4 で得られた第 3 結着剤を用いて以下の評価試験を行った。

① ジメチルアセトアミドに対する溶解性試験

実施例1～4及び比較例1～4で得られた第3結着剤をそれぞれ4 gずつ採取し、このサンプルにDMA 56 gを添加して60℃まで加熱しながら攪拌し、ポリマー溶液とした。この溶液をガラスビンに保存し、一日放置した後の溶液中の沈殿状況を確認した。

② 銅箔及びアルミ箔に対する接着性試験

先ず、実施例1～4及び比較例1～4で得られた第3結着剤を用いて前述した評価試験①のポリマー溶液と同様のポリマー溶液をそれぞれ調製した。次いで、これらの溶液をそれぞれ幅30 mm、長さ200 mm、厚さ14 μ mの表面を脱脂したCu箔に均一に塗布し、その上に、幅10 mm、長さ100 mm、厚さ20 μ mの表面を脱脂したAl箔を貼り付けて接着性試験用ピール試料を作製した。作製した試料を乾燥機により大気中で80℃、5日間の乾燥を行った。次に、乾燥した試料を剥離試験器によりCu箔及びAl箔に対する結着剤の評価を行った。剥離試験方法は、測定する際に試料のCu箔側を試験台に固定し、Cu箔に接着しているAl箔を垂直上方に100 mm/分の速度で引っ張り上げて、Al箔がCu箔から引き剥がすのにかかる力を測定した。

③ 電池の密着層に用いられる場合の電池のサイクル容量維持特性試験

先ず、実施例1～4及び比較例1～4で得られた第3結着剤をそれぞれ2 gずつ採取し、このサンプルにDMA 200 gを添加して60℃まで加熱しながら攪拌し、ポリマー溶液とした。この溶液に比表面積150 m²/gの黒鉛粉末8 g及びこの黒鉛粉末を分散させるための分散剤1.2 gをそれぞれ添加し、密着層スラリーを調製した。次いで、正極集電体として厚さ20 μ m、幅250 μ mのAl箔を用意し、このAl箔に上記調製した密着層スラリーをドクターブレード法により塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さを10 \pm 1 μ mの範囲内に制御した。また負極集電体として厚さ14 μ m、幅250 μ mのCu箔を用意し、このCu箔表面に上記調製した密着層スラリーをドクターブレード法により塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さを10 \pm 1 μ mの範囲内に制御した。次に、下記表1に

示される各成分をボールミルで2時間混合することにより、正極活物質層塗工用スラリー、負極活物質層塗工用スラリー及び電解質層塗工用スラリーをそれぞれ調製した。

表 1

	塗工用スラリー成分	質量部
正極活物質層	LiCoO_2	90
	黒鉛粉末	6
	PVdF	4
	N-メチルピロリドン	45
負極活物質層	黒鉛粉末	90
	PVdF	10
	N-メチルピロリドン	50
電解質層	フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体	17
	炭酸プロピレン	15
	炭酸エチレン	30
	炭酸ジエチル	30
	LiPF_6	8
	アセトン	80

得られた正極活物質層塗工用スラリーを密着層を有するAl箔表面に正極活物質層の乾燥厚さが80 μm となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、圧延することにより正極を形成した。同様に、負極活物質層塗工用スラリーを密着層を有するCu箔表面に負極活物質層の乾燥厚さが80 μm となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、圧延することにより負極を形成した。更に電解質層塗工用スラリーを乾燥厚さが50 μm となるように正極及び負極にそれぞれドクターブレード法により塗工し、これらの電解質層を有する正極及び負極を積層して熱圧着することにより、シート状の電極体を作製した。作製した電極体にNiからなる正極リード及び負極リードをそれぞれ正極集電体、負極集電体に溶接し、開口部を有する袋状に加工したラミネートパッケージ材に収納し、

減圧条件下で開口部を熱圧着して封止し、シート状電池を作製した。

次に、得られたシート状電池を最大充電電圧4 V、充電電流0.5 Aの条件で2.5時間の充電を行う充電工程と、0.5 Aの定電流放電で放電電圧が最低放電電圧となる2.75 Vとなるまで放電を行う放電工程とを1サイクルとして充放電サイクルを繰り返し、各サイクルの充放電容量をそれぞれ測定して初期放電容量の80%迄低下するサイクル数を測定した。

④ 電池の密着層に用いられる場合の密着層の集電体に対する密着性試験

先ず、実施例1～4及び比較例1～4で得られた第3結着剤を用いて前述した評価試験③のシート状電池と同様のシート状電池をそれぞれ作製した。次いで、この電池を70℃環境下で、上記評価試験③と同様の条件での充放電サイクルを100サイクル行った。その後、100サイクルの充放電を終えたシート状電池の収納パッケージを除去し、電池の正極と負極を引き剥がしてそれぞれを分離し、分離した正極の密着層及び負極の密着層をピンセットでつまんで引っ張ったときに、密着層が集電体から剥離するか否かを確認した。

上記評価試験①～④における評価結果を表2にそれぞれ示す。なお、表2中の評価試験①欄における記号は、次の意味である。

◎：均一な無沈殿溶液。

また、表2中の評価試験④欄における記号は、次の意味である。

◎：密着層の集電体への密着が極めて良好であり、剥離しない。

○：密着層が集電体から部分的に剥離する。

△：密着層が集電体から広い面積にわたって剥離する。

×：密着層が集電体から完全に剥離する。

表 2

	評価試験① 第3結合剤 のDMAに対 する溶解性	評価試験② 接 着 し た Cu, Al の剥 離強度 [N/cm]	評価試験③ 電池の 80% 容量サイク ル数 [回]	評価試験④ 100 サイクル後における、密着層の集電体への密着性	
				正極集電体	負極集電体
実施例 1	◎	16.46	635	◎	◎
実施例 2	◎	10.09	480	◎	○
実施例 3	◎	15.58	565	◎	◎
実施例 4	◎	13.15	523	◎	◎
比較例 1	◎	6.89	194	×	△
比較例 2	◎	0.98	183	×	×
比較例 3	◎	0.98	157	×	×
比較例 4	◎	1.96	92	△	△

表2から明らかなように、評価試験①のDMAに対する溶解特性は実施例1～4及び比較例1～4で得られた第3結着剤はそれぞれDMAに完全に溶解することができ、更にこの溶液を一日放置しても沈殿は発生せず、塗工用スラリーとして適していることが判った。

評価試験②のCu箔及びAl箔に対する接着性試験では、比較例2～4で得られた第3結着剤を用いた試験では、2N/cm以下となり、密着層材料として接着効果が不十分であることが判る。これに対して、実施例1～4で得られた第3結着剤を用いてCu箔に接着したAl箔は、Cu箔からの剥離強度が全て10N/cm以上となり、電池の活物質と集電体を接着するのに十分な強度を示した。

評価試験③のサイクル容量維持特性試験では、比較例1～4の第3結着剤を用いた電池の80%容量サイクル数に比べて実施例1～4の第3結着剤を用いた電池の80%容量サイクル数はそれぞれ高いサイクル数を示している。これは、実施例1～4の第3結着剤が接着特性が優れており、電解液への耐久性が高いため、サイクル容量維持特性が向上されたと考えられる。

評価試験④の密着層の集電体に対する密着性試験では、実施例 1～4 の第 3 結着剤を用いた密着層は、比較例 1～4 の第 3 結着剤を用いた密着層に比べて集電体から剥離しにくく、集電体との接着が優れていることを示した。フッ素を含まない共重合体を第 3 結着剤とした比較例 1 は Cu 箔及び Al 箔に対する密着特性が高いものの、耐電解液特性が不十分であり、充放電サイクルを繰り返した後では密着層が電池の集電体から剥離する現象が発生した。

以上の評価試験より、変性物質、特にアクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチルを PVdF にグラフト化して得られる変性高分子化合物が第 1 及び第 2 密着層の第 3 結着剤に適していることが判った。

<実施例 5～11 及び比較例 5, 6>

まず、第 1 及び第 2 結着剤として PVdF 粉末 50 g を、変性物質として 15 質量%アクリル酸水溶液 260 g をそれぞれ用意した。次いで、PVdF 粉末をポリエチレン製パックに入れて真空パックし、PVdF への吸収線量が 50 kGy となるようにコバルト 60 を γ 線源として γ 線を照射した。次に、 γ 線照射した PVdF 粉末をポリエチレン製パックより取出して窒素雰囲気に移し、15 質量%アクリル酸水溶液 260 g 中に PVdF を供給して 80℃ に保持し、アクリル酸水溶液と反応させて AA-g-PVdF を合成した。

反応溶液のサンプルを採取し、PVdF にグラフト重合反応したアクリル酸の減少量を滴定により逐次測定し、AA-g-PVdF 中のグラフト化されたアクリル酸基の含有割合が 2 質量% (実施例 5)、7 質量% (実施例 6)、10 質量% (実施例 7)、13 質量% (実施例 8)、17 質量% (実施例 9)、25 質量% (実施例 10)、40 質量% (実施例 11)、1 質量% (比較例 5) 及び 55 質量% (比較例 6) になったら、反応を止めて得られた固体状生成物を純水で洗浄して乾燥させ、これらをそれぞれ実施例 5～11 及び比較例 5, 6 の第 3 結着剤とした。

<比較評価 2>

実施例 5～11 及び比較例 5, 6 で得られた第 3 結着剤を用いて比較評価 1 の評価試験①～評価試験④と同様の試験をそれぞれ行い、9 種類の AA-g-PVd

Fにおけるアクリル酸基の含有割合による接着特性や電池の電気特性の影響について調査した。評価試験①及び評価試験④の結果を表3に、評価試験②の結果を図2に、評価試験③の結果を図3にそれぞれ示す。なお、表3中の評価試験①欄における記号は、次の意味である。

◎：均一な無沈殿溶液。

○：DMAへ溶解するが、溶液に沈殿が少量発生する。

×：DMAへ溶解できない。

また、表3中の評価試験④欄における記号は、次の意味である。

◎：密着層が集電体への密着が極めて良好であり、剥離しない。

○：密着層が集電体から部分的に剥離する。

×：密着層が集電体から完全に剥離する。

表 3

	評価試験①	評価試験④	
	第3結着剤のDMA に対する溶解性	110サイクル後における、密着 層の集電体への密着性	
		正極集電体	負極集電体
実施例 5	◎	○	○
実施例 6	◎	◎	◎
実施例 7	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎
実施例 9	◎	◎	◎
実施例 10	◎	◎	◎
実施例 11	○	◎	○
比較例 5	◎	×	×
比較例 6	×	×	×

表3より明らかなように、評価試験①のDMAに対する溶解特性では、アクリル酸基の含有割合が25質量%以下である実施例5～9の第3結着剤は、DMA

に完全に溶解し、放置しても沈殿が発生しなかった。アクリル酸基の含有割合が25質量%の実施例10の第3結着剤は、DMAへの溶解が困難になり、溶解した溶液を一日放置すると少量の沈殿が現れた。この少量の沈殿は溶液を更にホモジナイザで長時間攪拌することにより再び溶解する程度であり、銅箔やアルミ箔に接着するには問題ないレベルである。これに対してアクリル酸基の含有割合が55質量%の比較例6ではDMAに殆ど溶解できず、銅箔やアルミ箔に接着するのには適していないことが判る。なお、アクリル酸基の含有割合が1質量%の比較例5はDMAに問題なく溶解した。

評価試験②のCu箔及びAl箔に対する接着性試験では、図2に示すように、AA-g-PVdFで接着したCu箔及びAl箔の接着強度は、AA-g-PVdF中に含まれるアクリル酸基の含有割合と相関する。比較例6の結果では含有割合が55質量%以上になると、接着効果が下がることが判る。これは評価試験①の結果からも明らかなように、AA-g-PVdFがDMAへの溶解が不十分であったためと考えられる。また、アクリル酸基の含有割合が1質量%の比較例5でも、接着強度が減少した。実施例5～11の結果から十分な接着特性を得るためには、AA-g-PVdF中のアクリル酸基の含有割合は2～50質量%が必要であり、10～30質量%が好ましいことが判る。

評価試験③のサイクル容量維持特性試験では、図3に示したように、評価試験②の接着強度の試験結果と同様な傾向を示していた。

評価試験④の密着層の集電体に対する密着性試験では、表3より明らかなように、充放電サイクルを行った後の電池密着層を解析した結果、密着層の密着特性が評価試験②及び評価試験③と同様に、AA-g-PVdF中のアクリル酸基の含有割合が2～50質量%であるとき、電池の結着剤として適しており、10～30質量%が好ましいことが判る。

<実施例12～16及び比較例7，8>

先ず、第1及び第2結着剤としてPVdF粉末50gを、変性物質として15質量%アクリル酸水溶液260gをそれぞれ用意した。次いで、PVdF粉末をポリエチレン製パックに入れて真空パックし、PVdFへの吸収線量がそれぞれ

90 kGy (実施例 12)、70 kGy (実施例 13)、50 kGy (実施例 14)、20 kGy (実施例 15)、10 kGy (実施例 16)、130 kGy (比較例 7) 及び 0.5 kGy (比較例 8) となるようにコバルト 60 を γ 線源として γ 線を照射した。次に、 γ 線照射した PVdF 粉末をポリエチレン製パックより取出して窒素雰囲気に移し、15 質量% アクリル酸水溶液 260 g 中に PVdF を供給して 80℃ に保持し、アクリル酸水溶液と反応させて AA-g-PVdF を合成した。

反応溶液のサンプルを採取し、PVdF にグラフト重合反応したアクリル酸の減少量を滴定により逐次測定し、AA-g-PVdF 中のアクリル酸基の含有割合が 17 質量% になったら、反応を止めて得られた固体状生成物を純水で洗浄して乾燥させ、これらをそれぞれ実施例 12～16 及び比較例 7, 8 の第 3 結着剤とした。

<比較評価 3>

実施例 12～16 及び比較例 7, 8 で得られた第 3 結着剤を用いて比較評価 1 の評価試験①～評価試験④と同様の試験をそれぞれ行った。評価試験①及び評価試験④の結果を表 4 に、評価試験②の結果を図 4 に、評価試験③の結果を図 5 にそれぞれ示す。なお、表 4 中の評価試験①及び評価試験④欄における記号は、比較評価 2 で用いた記号と同様の意味を有する記号である。

表 4

	評価試験①	評価試験④	
	第3結着剤のDMA に対する溶解性	100 サイクル後における、密着 層の集電体への密着性	
		正極集電体	負極集電体
実施例 1 2	○	◎	○
実施例 1 3	◎	◎	◎
実施例 1 4	◎	◎	◎
実施例 1 5	◎	◎	◎
実施例 1 6	◎	○	○
比較例 7	×	×	×
比較例 8	◎	×	×

表4より明らかなように、評価試験①のDMAに対する溶解特性では、吸収線量が70 kGy未満の実施例13～16では合成したAA-g-PVdFは室温でもDMAに溶解することができた。吸収線量が90 kGyの実施例12では、合成したAA-g-PVdFは高温（85℃）状態に維持したDMAに溶解した。これに対して、吸収線量が130 kGyの比較例7では、攪拌を加えてもDMAへの溶解はほぼ不可能となることが判った。

評価試験②のCu箔及びAl箔に対する接着性試験では、図4に示すように、AA-g-PVdFで接着したCu箔及びAl箔の接着強度は、AA-g-PVdF中に含まれるアクリル酸基の含有割合と相関する。比較例7及び8の結果では吸収線量が1 kGy未満、又は120 kGy超になると、AA-g-PVdFの接着強度が低く、結着剤として適さないことが判る。この理由として、吸収線量が1 kGy未満の場合、グラフトされるアクリル酸基が少なく、120 kGy超の場合は、AA-g-PVdFの溶解状況が悪いことが原因であると考えられる。

評価試験③のサイクル容量維持特性試験では、図5に示したように、評価試験②の接着強度の試験結果と同様な傾向を示していた。この結果から、400サイクル以上で80%容量を維持できる電池を作製するために、吸収線量が1 kGy

～120 kGyの範囲内であることが好ましいことが判った。

評価試験④の密着層の集電体に対する密着性試験では、表4より明らかなように、充放電サイクルを行った後の電池密着層を解析した結果、吸収線量が1 kGy～120 kGyのPVdFを用いて合成したAA-g-PVdFは電池の密着層結着剤として適していることが判る。安定した密着特性を得るために、 γ 線吸収線量が20～100 kGyのPVdFを原料として用いることが好ましい。

<実施例17>

先ず、第3結着剤として17質量%のアクリル酸をPVdFにグラフト重合したAA-g-PVdFを2g用意した。このAA-g-PVdF 2gに溶媒としてDMA 98gを添加し、ホモジナイザにより溶解してポリマー溶液とした。導電性物質として比表面積 $150\text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粉末8gを用意し、この黒鉛粉末をDMA 80gに分散させて分散液を調製した。この分散液を上記ポリマー溶液に加えて密着層スラリーを調製した。

正極集電体として厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 250 mm のAl箔を用意し、このAl箔に上記調製した密着層スラリーをドクターブレード法により塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ の密着層を有するAl箔を得た。一方、負極集電体として厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 250 mm のCu箔を用意し、このCu箔に上記調製した密着層スラリーをドクターブレード法により塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ の密着層を有するCu箔を得た。

次に、上記表1に示される各成分をボールミルで2時間混合することによりそれぞれ正極活物質層塗工用スラリー、負極活物質層塗工用スラリー及び電解質層塗工用スラリーを調製した。

得られた正極活物質層塗工用スラリーを密着層を有するAl箔上に正極活物質層の乾燥厚さが $80\text{ }\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、圧延することにより正極を形成した。得られた負極活物質層塗工用スラリーを密着層を有するCu箔上に負極活物質層の乾燥厚さが $80\text{ }\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、圧延することにより負極を形成した。得られた電解質層塗工用スラリーを厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 250 mm の剥離紙上に電解質

層の乾燥厚さが $50\mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、剥離紙より剥がして電解質層シートを形成した。それぞれ形成した正極と電解質シートと負極を順に積層し、積層物を熱圧着することによりシート状の電極体を作製した。

次に、この電極体にNiからなる正極リード及び負極リードをそれぞれ正極集電体及び負極集電体に溶接し、開口部を有する袋状に加工したラミネートパッケージ材に収納し、減圧条件下で熱圧着により開口部を封止し、シート状の電池を作製した。

<実施例18>

密着層に用いる変性高分子を17質量%のメタクリル酸をポリフッ化ビニリデンにグラフト重合した上記化学式(2)で示される変性高分子(Methacrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride, MA-g-PVdF)とした以外は実施例17と同様に電池を作製した。

<実施例19>

密着層スラリーの調製において、導電性物質を溶媒に分散させるときに、分散剤を1.2g加えて酸性高分子系分散剤含有量を固形物質量中で10.7質量%とした以外は実施例17と同様に電池を作製した。

<実施例20>

密着層スラリーの調製において、導電性物質を溶媒に分散させるときに、分散剤を1.2g加えて酸性高分子系分散剤含有量を固形物質量中で10.7質量%とした以外は実施例18と同様に電池を作製した。

<実施例21>

正極集電体及び負極集電体上に設けた密着層の乾燥厚さをそれぞれ $0.5\mu\text{m}$ とした以外は実施例17と同様に電池を作製した。

<実施例 2 2>

正極集電体及び負極集電体上に設けた密着層の乾燥厚さをそれぞれ $1\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 7 と同様に電池を作製した。

<実施例 2 3>

正極集電体及び負極集電体上に設けた密着層の乾燥厚さをそれぞれ $10\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 7 と同様に電池を作製した。

<実施例 2 4>

正極集電体及び負極集電体上に設けた密着層の乾燥厚さをそれぞれ $15\ \mu\text{m}$ とした以外は実施例 1 7 と同様に電池を作製した。

<実施例 2 5>

密着層塗工用スラリーの導電性物質である黒鉛粉末を $2\ \text{g}$ として結着剤と導電性物質との質量比を $50/50$ とした以外は実施例 1 7 と同様に電池を作製した。

<実施例 2 6>

密着層塗工用スラリーの導電性物質である黒鉛粉末を $4\ \text{g}$ として結着剤と導電性物質との質量比を $33/67$ とした以外は実施例 1 7 と同様に電池を作製した。

<実施例 2 7>

密着層塗工用スラリーの導電性物質である黒鉛粉末を $12\ \text{g}$ として結着剤と導電性物質との質量比を $14/86$ とした以外は実施例 1 7 と同様に電池を作製した。

<実施例 2 8>

密着層塗工用スラリーの導電性物質である黒鉛粉末を $14\ \text{g}$ として結着剤と導電性物質との質量比を $13/87$ とした以外は実施例 1 7 と同様に電池を作製した。

＜比較例 9＞

密着層を正極集電体及び負極集電体上に設けない以外は実施例 17 と同様にして電池を作製した。

＜比較例 10＞

密着層塗工用スラリーの結着剤を AA-g-PVdF からブチルゴムに、溶媒を DMA からトルエンにした以外は実施例 17 と同様に電池を作製した。

＜比較例 11＞

密着層塗工用スラリーの結着剤を AA-g-PVdF からアクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体に、溶媒を DMA から水にした以外は実施例 17 と同様に電池を作製した。

＜比較例 12＞

密着層塗工用スラリーの結着剤を AA-g-PVdF からポリウレタン樹脂に、溶媒を DMA からメチルエチルケトン 108 g とメチルイソブチルケトン 72 g の混合溶媒にした以外は実施例 17 と同様に電池を作製した。

＜比較例 13＞

密着層塗工用スラリーの結着剤を AA-g-PVdF からエポキシ樹脂に、溶媒を DMA からメチルエチルケトン 108 g とメチルイソブチルケトン 72 g の混合溶媒にした以外は実施例 17 と同様に電池を作製した。

＜比較例 14＞

密着層スラリーの調製において、導電性物質を溶媒に分散させるときに、分散剤を 3.5 g 加えて分散剤含有量を 2.6 質量%とした以外は実施例 17 と同様に電池を作製した。

<比較例 15>

正極集電体及び負極集電体上に設けた密着層の乾燥厚さをそれぞれ40 μm とした以外は実施例17と同様に電池を作製した。

<比較例 16>

密着層塗工用スラリーの導電性物質である黒鉛粉末を20 gとして結着剤と導電性物質との質量比を9/91とした以外は実施例17と同様に電池を作製した。

<比較評価>

実施例17～28及び比較例9～16で得られた電池について以下の評価試験を行った。

⑤ 密着層の電解液に対する耐性試験

実施例17～28及び比較例9～16で得られた密着層を有する負極集電体を炭酸プロピレン20質量部、炭酸エチレン40質量部及び炭酸ジエチル40質量部からなる電解液に1週間浸漬して、密着層を有する負極集電体の質量増加量を測定し、密着層の第3結着剤である変性高分子の電解液による膨潤の有無を確認した。また、負極集電体Cu箔を指で擦り、密着層が剥離するか否かを確認した。

⑥ 密着層のフッ化水素(HF)に対する集電体保護性能試験

実施例17～28及び比較例9～16において得られた密着層を有する負極集電体の表面に濃度5 ppmのフッ化水素酸水溶液2 mlを滴下し、24時間放置した後の集電体の状態を確認した。

⑦ 密着層の活物質層に対する密着性試験

実施例17～28及び比較例9～16において得られた正極及び負極の正極集電体及び負極集電体の表面にそれぞれ粘着テープを貼付け、ゴムローラで押しつけた。この粘着テープを貼付けた正極集電体及び負極集電体をそれぞれ10 mm幅に切取り、10 mm幅の集電体を垂直上方に引っ張りあげて活物質層を引き剥がすのにかかる力を測定した。また、その剥がれ方を目視により確認した。

⑧ サイクル容量維持特性試験

実施例17～28及び比較例9～16において得られたシート状の電池を充放

電サイクル試験にかけ、最大充電電圧 4.2 V、充電 0.5 A の条件で 2.5 時間の充電と、0.5 A の定電流で放電電圧が 2.75 V（最低放電電圧）となるまで放電を行う充放電サイクルを繰返し、各サイクルの放電容量を測定して初期放電容量の 80 % まで低下するサイクル数を測定した。

上記評価試験⑤～評価試験⑧における結果を表 5 に示す。なお表 5 中の評価試験⑤欄における記号は、次の意味である。

◎：極めて良好であり、剥離しない。

○：良好であり、剥離しない。

△：一部剥離する、

×：完全に剥離する。

また、表 5 中の評価試験⑥欄における記号は、次の意味である。

◎：極めて良好であり、腐食しない。

○：良好であり、腐食しない。

△：一部腐食する。

×：腐食する。

表 5

	評価試験⑤		評価試験⑥	評価試験⑦	評価試験⑧
	電解液への浸漬		対H F 保護	密着力{N}	80%容量サイクル数
	増加量 [質量%]	耐剥離性	能		[回]
実施例 1 7	0.8	◎	◎	12.1	635
実施例 1 8	1.1	◎	◎	11.8	565
実施例 1 9	0.9	◎	◎	12.3	604
実施例 2 0	1.0	◎	◎	11.8	539
実施例 2 1	0.5	◎	○	12.2	346
実施例 2 2	0.7	◎	○	9.0	545
実施例 2 3	1.9	◎	◎	10.8	589
実施例 2 4	2.5	○	◎	10.6	444
実施例 2 5	0.4	◎	◎	12.0	329
実施例 2 6	0.6	◎	◎	11.0	566
実施例 2 7	1.2	○	○	10.0	468
実施例 2 8	1.8	○	○	9.3	375
比較例 9	—	—	×	0.5	15
比較例 1 0	83.2	×	△	2.1	135
比較例 1 1	34.8	△	×	3.6	194
比較例 1 2	51.1	△	△	3.7	203
比較例 1 3	25.7	△	△	2.6	178
比較例 1 4	0.9	△	○	5.6	280
比較例 1 5	6.0	△	◎	14	213
比較例 1 6	2.9	△	○	4.8	187

⑤ 密着層の電解液に対する耐性試験

比較例 1 0～1 3 では密着層を有する負極集電体の増加量が大きく、電解液によって密着層を形成している結着剤により膨潤していることが判る。これに対し

て実施例 17～28 では、電解液に 1 週間浸漬したにもかかわらず密着層を有する負極集電体の増加量は僅かであり、電解液に対する耐性が示されている。

⑥ 密着層のフッ化水素 (HF) に対する集電体保護性能試験

比較例 9 及び 11 の集電体は HF により腐食されていた。また、比較例 10, 12 及び 13 では一部分が腐食されていた。これに対して実施例 17～28 の集電体は HF による腐食されておらず、密着層による保護機能が働いていることが判る。

⑦ 密着層の活物質層に対する密着性試験

比較例 9～16 の密着力に比べ、実施例 17～28 では活物質層を引き剥がすのにかかる力が大きい。また、剥がれ方は、比較例 9～16 では面内にむらがあり、剥がれた部分と剥がれない部分がそれぞれできていた。これに対して実施例 17～28 は面内が均一で、全面で剥がれていた。

⑧ サイクル容量維持特性試験

比較例 9～16 の 80% 容量サイクル数に比べると実施例 17～28 ではそれぞれ高いサイクル数を示しており、充放電によるサイクル維持特性が優れることが判る。

<実施例 29>

先ず、第 1 及び第 2 結着剤の主成分として 17 質量% のアクリル酸をポリフッ化ビニリデンにグラフト重合した高分子材料 (Acrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride、以下、AA-g-PVdF という。) を 2 g 用意した。この AA-g-PVdF 2 g に溶媒としてジメチルアセトアミド (DiMethylAcetamide、以下、DMA という。) 98 g を添加し、ホモジナイザにより溶解して第 1 及び第 2 結着剤材料溶液とした。導電性物質として第 1 導電性物質には粒径 1 μm のアルミニウムを、第 2 導電性物質には粒径 1 μm の銅をそれぞれ 8 g 用意し、この金属粉末を DMA 80 g に分散させて第 1 及び第 2 分散液をそれぞれ調製した。この第 1 及び第 2 分散液を上記結着剤材料溶液に加えて第 1 及び第 2 密着層スラリーをそれぞれ調製した。

次いで、正極集電体として厚さ 20 μm 、幅 250 mm の Al 箔を用意し、こ

のA 1 箔に上記の調製した第 1 密着層スラリーを塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さが $5 \mu\text{m}$ の第 1 密着層を有する A 1 箔を得た。一方、負極集電体として厚さ $10 \mu\text{m}$ 、幅 250mm の Cu 箔を用意し、この Cu 箔に上記の調製した第 2 密着層スラリーを塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さが $5 \mu\text{m}$ の第 2 密着層を有する Cu 箔を得た。

次に、下記表 6 に示される各成分をボールミルで 2 時間混合することによりそれぞれ正極活物質層塗工用スラリー、負極活物質層塗工用スラリー及びポリマー電解質層塗工用スラリーを調製した。

表 6

正極活物質成分	質量部	負極活物質成分	質量部	ポリマー電解質成分	質量部
LiCoO ₂	90	黒鉛粉末	90	フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体	17
黒鉛粉末	6	ポリフッ化ビニリデン	10	炭酸プロピレン	15
ポリフッ化ビニリデン	4	N-メチルピロリドン	50	炭酸エチレン	30
N-メチルピロリドン	45			炭酸ジエチル	30
				LiPF ₆	8
				アセトン	80

得られた正極活物質層塗工用スラリーを密着層を有する A 1 箔上に正極活物質層の乾燥厚さが $80 \mu\text{m}$ となるように塗工して乾燥し、圧延することにより正極を形成した。得られた負極活物質層塗工用スラリーを密着層を有する Cu 箔上に負極活物質層の乾燥厚さが $80 \mu\text{m}$ となるように塗工して乾燥し、圧延することにより負極を形成した。得られたポリマー電解質層塗工用スラリーを厚さ $25 \mu\text{m}$ 、幅 250mm の剥離紙上に電解質層の乾燥厚さが $50 \mu\text{m}$ となるように塗工して乾燥し、剥離紙より剥がして電解質層シートを形成した。それぞれ形成した正極と電解質シートと負極を順に積層し、積層物を熱圧着することによりシート状の電極体を作製した。

次に、この電極体に Ni からなる正極リード及び負極リードをそれぞれ正極集

電体及び負極集電体に溶接し、開口部を有する袋状に加工したラミネートパッケージ材に収納し、減圧条件下で熱圧着により開口部を封止し、シート状の電池を作製した。

<実施例 30>

第1導電性物質であるアルミニウム及び第2導電性物質である銅の粒径をそれぞれ $0.1\mu\text{m}$ とした以外は実施例29と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

<実施例 31>

第1導電性物質であるアルミニウム及び第2導電性物質である銅の粒径をそれぞれ $20\mu\text{m}$ とした以外は実施例29と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

<実施例 32>

第1結着剤と第1導電性物質との質量比（第1結着剤／第1導電性物質）及び第2結着剤と第2導電性物質との質量比（第2結着剤／第2導電性物質）をそれぞれ $13/87$ とした以外は実施例29と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

<実施例 33>

第1結着剤と第1導電性物質との質量比（第1結着剤／第1導電性物質）及び第2結着剤と第2導電性物質との質量比（第2結着剤／第2導電性物質）をそれぞれ $75/25$ とした以外は実施例29と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

<実施例 34>

第1導電性物質に白金を用いた以外は実施例29と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

＜実施例 3 5＞

第 2 導電性物質にニッケルを用いた以外は実施例 2 9 と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

＜実施例 3 6＞

第 1 及び第 2 密着層に酸性高分子系分散剤をそれぞれ添加した以外は実施例 2 9 と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

＜実施例 3 7＞

第 1 及び第 2 密着層に中性高分子系分散剤をそれぞれ添加した以外は実施例 2 9 と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

＜比較例 1 7＞

第 1 及び第 2 導電性物質として比表面積が $150 \text{ cm}^2/\text{g}$ の炭素材料粉末を用いた以外は実施例 2 9 と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

＜比較例 1 8＞

第 1 導電性物質であるアルミニウム及び第 2 導電性物質である銅の粒径をそれぞれ $0.05 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 2 9 と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

＜比較例 1 9＞

第 1 導電性物質であるアルミニウム及び第 2 導電性物質である銅の粒径をそれぞれ $25 \mu\text{m}$ とした以外は実施例 2 9 と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

＜比較例 2 0＞

第1結着剤と第1導電性物質との質量比（第1結着剤／第1導電性物質）及び第2結着剤と第2導電性物質との質量比（第2結着剤／第2導電性物質）をそれぞれ10／90とした以外は実施例29と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

<比較例21>

第1結着剤と第1導電性物質との質量比（第1結着剤／第1導電性物質）及び第2結着剤と第2導電性物質との質量比（第2結着剤／第2導電性物質）をそれぞれ80／20とした以外は実施例29と同様にしてリチウムイオンポリマー二次電池を作製した。

<比較評価>

実施例29～37及び比較例17～21で得られた電池について以下の評価試験を行った。

(1) 引き剥がし試験

この試験は、シート状の電極体を50mmの幅にそれぞれ切断した後、引っ張り試験器（オリエンテック製、テンシロンUCT-500）を用いて行った。即ち、100mmの間隔を有する一対のチャックに幅50mmの電極体を張設し、その後一方のチャックを引っ張り速度300mm／分で引っ張って電極体が破断するまでの荷重を測定した。この値を、密着力とした。

(2) 出力特性試験

これらの電池のそれぞれの放電容量を1C[mAh]と表した場合に、1／5C[mA]で表される電流値で電池の端子間電圧が4.0[V]になるまで充電し、その後4.0[V]一定に保ち充電の総時間が5時間となるように充電した後1時間放置し、その後3C[mA]で表される電流値において、電圧が2.7[V]になるまで放電したときの放電容量を測定した。1／5C[mA]で表される電流値で放電したときに得られる放電容量に対する3C[mA]で表される電流値で放電したときに得られる放電容量のパーセントを求めた。

(3) サイクル容量維持特性試験

初回の放電容量を C_{MAX} としたとき、 C_{MAX} に対して80%の放電容量となるまでの充放電サイクル数をサイクル寿命としてそれぞれの電池において求めた。

上記(1)～(3)による評価試験の結果を表7にそれぞれ示す。

表7

	密着力[N]	出力特性[%]	サイクル特性[回]
実施例29	59.2	95.8	851
実施例30	47	97.4	699
実施例31	51.2	94.6	893
実施例32	67	98.7	658
実施例33	46.2	92.4	994
実施例34	55.8	97.7	814
実施例35	58	96.7	772
実施例36	52.8	97.9	781
実施例37	57	96.3	732
比較例17	36.2	90.8	635
比較例18	40.8	90.2	534
比較例19	40	87.5	473
比較例20	25.6	88.5	139
比較例21	45.8	67.5	758

表7より明らかなように、比較例17の第1及び第2密着層に金属を用いていない電池は、引き剥がし試験の結果より、密着力が低く、剥がれやすいことが判った。また、第1及び第2密着層中に含まれる金属の粒径が本発明の範囲外である比較例18及び19の電池は、粒径が小さく粒子が凝集してしまったため（比較例18）、また、粒径が大きく粒子が粗大であり、導電性物質同士の接触が不十分になったため（比較例19）、各評価試験の結果はそれぞれ低い数値を示していた。比較例20の電池は密着力及びサイクル特性が非常に低く、比較例21の電池は出力特性が非常に低い結果となった。これに対して実施例29～37の電池は、従来の電池に比べて優れた密着性、出力特性及びサイクル特性を示すことが

判る。

<実施例 38>

結着剤として平均粒径 $200\ \mu\text{m}$ の粒状のアクリル酸グラフト化ポリフッ化ビニリデン ((Acrylic Acid grafting PolyVinylidene Fluoride、以下、AA-g-PVdF という) $2\ \text{g}$ を用意し、溶媒としてジメチルアセトアミド

(DiMethylAcetamide、以下、DMA という) $98\ \text{g}$ を用意し、両者を混合した。この混合溶液を 85°C まで加熱するとともにホモジナイザにより攪拌し続けた。攪拌中の溶液を時々採取し、透明ガラス基板に液膜厚さが $200\ \mu\text{m}$ 前後となるように塗布し、光学顕微鏡によりポリマー結着剤粒子 (未溶解粒子) の平均粒径と、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子 (未溶解粒子) の個数とを測定した。

ここで、粒子の粒径の測定は、等影円相当径の定義とその測定方法を用いた。即ち、粒子径は粒子の投影面積に等しい円の直径として測定し、その測定方法は光学顕微鏡、電子顕微鏡、接写など、平面上に並んだ粒子を真上から観察し、その粒子の投影図によって粒子径を決定した。そして、上述した測定方法により得られた粒子径を d 、その粒子の個数を n として、重み付けにより平均粒径 D を次の式により求めた。

$$D = [\sum n d^3 / \sum n]^{1/3}$$

そして、ポリマー結着剤粒子の平均粒径が $30 \pm 10\ \mu\text{m}$ になり、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子の数が $20 \pm 10\ \text{個}/\text{cm}^2$ になったときに、攪拌を中止した。このポリマー結着剤粒子含有溶液を実施例 38 のポリマー溶液とした。

<実施例 39>

結着剤として平均粒径 $200\ \mu\text{m}$ の粒状の AA-g-PVdF を $1.5\ \text{g}$ 用意し、 $98\ \text{g}$ の DMA と混合した。この混合溶液を 85°C まで加熱するとともにホモジナイザにより攪拌し続けた。この AA-g-PVdF が完全に溶解した後、平均粒径 $100\ \mu\text{m}$ の粒状の AA-g-PVdF を $0.5\ \text{g}$ 更に添加し、ホモジナイザにより更に 5 分間攪拌してポリマー結着剤粒子含有ポリマー溶液とした。得られた溶液を採取し、透明ガラス基板に液膜厚さが $200\ \mu\text{m}$ 前後となるよう

に塗布し、光学顕微鏡によりポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の平均粒径と、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の個数とを測定した。その結果、ポリマー結着剤粒子の平均粒径が $20 \pm 10\text{ }\mu\text{m}$ になり、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子の数が $20 \pm 10\text{ 個}/\text{cm}^2$ であった。このポリマー結着剤粒子含有溶液を実施例 39 のポリマー溶液とした。

<実施例 40>

実施例 38 と同様に平均粒径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の AA-g-PVdF を 2 g と、DMA を 98 g 用意し、両者を実施例 38 と同一の条件で攪拌し続けた。攪拌中の溶液を時々採取し、実施例 38 と同一の条件で光学顕微鏡によりポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の平均粒径と、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の個数とを測定した。ポリマー結着剤粒子の平均粒径が $10 \pm 5\text{ }\mu\text{m}$ になり、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子の数が $10 \pm 5\text{ 個}/\text{cm}^2$ になったときに、攪拌を中止した。このポリマー結着剤粒子含有溶液を実施例 40 のポリマー溶液とした。

<実施例 41>

結着剤として平均粒径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の粒状のメタクリル酸グラフト化ポリフッ化ピニリデンを 2 g と、DMA を 98 g 用意し、両者を実施例 38 と同一の条件で攪拌し続けた。攪拌中の溶液を時々採取し、実施例 38 と同一の条件で光学顕微鏡によりポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の平均粒径と、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の個数とを測定した。ポリマー結着剤粒子の平均粒径が $30 \pm 10\text{ }\mu\text{m}$ になり、粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子の数が $20 \pm 10\text{ 個}/\text{cm}^2$ になったときに、攪拌を中止した。こうして得られたポリマー結着剤粒子含有溶液を実施例 41 のポリマー溶液とした。

<比較例 22>

実施例 38 と同様に、結着剤として平均粒径 $200\text{ }\mu\text{m}$ の粒状の AA-g-PVdF を 2 g を用意し、溶媒として 98 g の DMA に混合した。この混合溶液を

85℃まで加熱するとともにAA-g-PVdFが完全に溶解するまでホモジナイザにより攪拌し続け、溶液が完全に透明になった状態で攪拌を停止した。得られたポリマー溶液を採取し、透明ガラス基板に液膜厚さが200μm前後となるように塗布し、光学顕微鏡により粒径1μm以上のポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）がないことを確認した。この溶液を比較例22のポリマー溶液とした。

<比較例23>

実施例39と同様に、結着剤として平均粒径200μmの粒状のAA-g-PVdFを1.5g用意し、98gのDMAと混合した。この混合溶液を85℃まで加熱するとともにホモジナイザにより攪拌し続けた。このAA-g-PVdFが完全に溶解した後、平均粒径200μmの粒状のAA-g-PVdFを0.5g更に添加し、ホモジナイザにより更に1分間攪拌してポリマー溶液とした。得られた溶液を採取し、透明ガラス基板に液膜厚さが200μm前後となるように塗布し、光学顕微鏡によりポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の平均粒径と、粒径1μm以上のポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の個数とを測定した。その結果、ポリマー結着剤粒子の平均粒径が $120 \pm 10 \mu\text{m}$ になり、粒径1μm以上のポリマー結着剤粒子の数が $80 \pm 10 \text{個}/\text{cm}^2$ であった。このポリマー結着剤粒子含有溶液を比較例23のポリマー溶液とした。

<比較例24>

実施例39と同様に、結着剤として平均粒径200μmの粒状のAA-g-PVdFを1g用意し、98gのDMAと混合した。この混合溶液を85℃まで加熱するとともにホモジナイザにより攪拌し続けた。このAA-g-PVdFが完全に溶解した後、平均粒径100μmの粒状のAA-g-PVdFを1g更に添加し、ホモジナイザにより更に2分間攪拌してポリマー溶液とした。得られた溶液を採取し、透明ガラス基板に液膜厚さが200μm前後となるように塗布し、光学顕微鏡によりポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の平均粒径と、粒径1μm以上のポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）の個数とを測定した。その結果、ポリマー結着剤粒子の平均粒径が $60 \pm 10 \mu\text{m}$ になり、粒径1μm以上のポリマー

結着剤粒子の数が 150 ± 10 個/ cm^2 であった。このポリマー結着剤粒子含有溶液を比較例 24 のポリマー溶液とした。

<比較例 25>

実施例 41 と同様に、結着剤として平均粒径 $200 \mu\text{m}$ の粒状のメタクリル酸グラフト化ポリフッ化ビニリデン 2 g を 98 g の DMA に混合し、この混合溶液を 85°C まで加熱するとともにポリテトラフルオロエチレンが完全に溶解するまでホモジナイザにより攪拌した。得られたポリマー溶液を採取し、透明ガラス基板に液膜厚さが $200 \mu\text{m}$ 前後となるように塗布し、光学顕微鏡により粒径 $1 \mu\text{m}$ 以上のポリマー結着剤粒子（未溶解粒子）がないことを確認した。この溶液を比較例 25 のポリマー溶液とした。

<比較試験及び評価>

① 銅箔及びアルミ箔に対する接着性試験

まず、実施例 38～41 及び比較例 22～25 で得られたポリマー溶液をそれぞれ幅 30 mm 、長さ 200 mm 、厚さ $14 \mu\text{m}$ の表面を脱脂した Cu 箔に均一に塗布し、その上に、幅 10 mm 、長さ 100 mm 、厚さ $20 \mu\text{m}$ の表面を脱脂した Al 箔を貼り付けて接着性試験用ピール試料を作製した。作製した試料を乾燥機により大気中で 80°C 、5 日間の乾燥を行った。次に、乾燥した試料を剥離試験器により Cu 箔及び Al 箔に対する結着剤の評価を行った。剥離試験方法は、測定する際に試料の Cu 箔側を試験台に固定し、Cu 箔に接着している Al 箔を垂直上方に 100 mm/分 の速度で引っ張り上げて、Al 箔を Cu 箔から引き剥がすのにかかる力（剥離強度）を測定した。なお、実施例 38 のポリマー溶液を用いて塗布した銅箔を乾燥した後、結着剤粒子の電子顕微鏡写真を図 10 に示す。

② 電池の密着層に用いられる場合の電池のサイクル容量維持特性試験

まず、実施例 38～41 及び比較例 22～25 で得られたポリマー溶液 100 g に、比表面積 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ の黒鉛粉末 8 g 及び DMA 80 g を加えて攪拌し、密着層スラリーを調製した。次いで、正極集電体として厚さ $20 \mu\text{m}$ 、幅 250 mm の Al 箔を用意し、この Al 箔に調製した密着層スラリーをドクターブレード

法により塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さを $20 \pm 1 \mu\text{m}$ の範囲内に制御した。また負極集電体として厚さ $14 \mu\text{m}$ 、幅 250mm の Cu 箔を用意し、この Cu 箔表面に調製した密着層スラリーをドクターブレード法により塗工して乾燥し、乾燥後の密着層厚さを $20 \pm 1 \mu\text{m}$ の範囲内に制御した。次に、下記表 8 に示される各成分をボールミルで 2 時間混合することにより、正極活物質層塗工用スラリー、負極活物質層塗工用スラリー及び電解質層塗工用スラリーをそれぞれ調製した。

表 8

	塗工用スラリー成分	質量部
正極活物質層	LiCoO_2	90
	黒鉛粉末	6
	PVdF	4
	N-メチルピロリドン	45
負極活物質層	黒鉛粉末	90
	PVdF	10
	N-メチルピロリドン	50
電解質層	フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体	17
	炭酸プロピレン	15
	炭酸エチレン	30
	炭酸ジエチル	30
	LiPF_6	8
	アセトン	80

得られた正極活物質塗工用スラリーを密着層を有する Al 箔表面に正極活物質層の乾燥厚さが $80 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、圧延することにより正極を形成した。同様に、負極活物質塗工用スラリーを密着層を有する Cu 箔表面に負極活物質層の乾燥厚さが $80 \mu\text{m}$ となるようにドクターブレード法により塗工して乾燥し、圧延することにより負極を形成した。更に電解質層塗工用スラリーを乾燥厚さが $50 \mu\text{m}$ となるように正極及び負極にそれ

ぞれドクターブレード法により塗工し、これらの電解質層を有する正極及び負極を積層して熱圧着することにより、シート状の電極体を作製した。作製した電極体にNiからなる正極リード及び負極リードをそれぞれ正極集電体、負極集電体に溶接し、開口部を有する袋状に加工したラミネートパッケージ材に収納し、減圧条件下で開口部を熱圧着して封止し、シート状電池を作製した。

次に、得られたシート状電池を最大充電電圧4V、充電電流0.5Aの条件で2.5時間の充電を行う充電工程と、0.5Aの定電流放電で放電電圧が最低放電電圧となる2.75Vとなるまで放電を行う放電工程とを1サイクルとして充放電サイクルを繰り返し、各サイクルの充放電容量をそれぞれ測定して初期放電容量の80%迄低下するサイクル数を測定した。

③ 電池の密着層に用いられる場合の密着層の集電体に対する密着性試験

まず、実施例38～41及び比較例22～25で得られたポリマー溶液を用いて前述した評価試験②のシート状電池と同様のシート状電池をそれぞれ作製した。次いで、この電池を70℃環境下で、上記評価試験②と同様の条件での充放電サイクルを100サイクル行った。その後、100サイクルの充放電を終えたシート状電池の収納パッケージを除去し、電池の正極と負極を引き剥がしてそれぞれを分離し、分離した正極の密着層及び負極の密着層をピンセットでつまんで引っ張ったときに、密着層が集電体から剥離するか否かを確認した。

上記評価試験①～④における評価結果を表9にそれぞれ示す。なお、表9中の評価試験③欄における記号は、次の意味である。

- ◎：密着層が集電体への密着が極めて良好であり、剥離しない。
- ：密着層が集電体から部分的に剥離する。
- ×：密着層が集電体から完全に剥離する。

表 9

	評価試験②	評価試験③	評価試験④	
	接着した Cu, Al の剥離 強度[N/cm]	電池の 80% 容量サイク ル数 [回]	100 サイクル後における、密着 層の集電体への密着性	
			正極集電体	負極集電体
実施例 3 8	20.58	680	◎	◎
実施例 3 9	19.60	675	◎	◎
実施例 4 0	18.62	657	◎	◎
実施例 4 1	19.70	648	◎	○
比較例 2 2	15.68	523	◎	◎
比較例 2 3	13.72	506	◎	◎
比較例 2 4	13.72	459	◎	○
比較例 2 5	15.29	495	◎	○

表 9 から明らかなように、評価試験①の Cu 箔及び Al 箔に対する接着性試験では、実施例 3 8～4 のポリマー溶液を用いて Cu 箔に接着した Al 箔は、その Cu 箔からの剥離強度が全て 18.6 N/cm 以上であることを示した。これに対して、比較例 2 2～2 5 のポリマー溶液を用いた場合の剥離強度は、実施例 3 8～4 1 の剥離強度に対してそれぞれ 4.41～5.88 N/cm 低くなっている。これは粒子状ポリマー結着剤の有無に起因するものと考えられ、その粒子状ポリマー結着剤の存在により接着性が向上したことが原因と考えられる。次に、評価試験②のサイクル容量維持特性試験では、比較例 2 2～2 5 のポリマー溶液を用いた電池の 80% 容量サイクル数に比べて実施例 3 8～4 1 のポリマー結着剤を用いた電池の 80% 容量サイクル数はそれぞれ高いサイクル数を示している。これは、実施例 3 8～4 1 のポリマー結着剤が接着特性が優れており、電解液への耐久性が高いため、サイクル容量維持特性が向上したと考えられる。

また、ポリマー溶液に存在する粒子の平均粒径が 1～100 μm の粒子数が 100 個/cm² 以下である実施例 3 8～4 0 は、平均粒径が 100 μm を超えるか、又は平均粒径 1 μm 以上の粒子数が 100 個/cm² を超える比較例 2 3 及び 2

4に比較してそれぞれ高いサイクル数を示している。

更に、評価試験③の密着層の集電体に対する密着性試験では、実施例38及び39並びに比較例22及び23が同じレベルの高い密着性を示した。一方、実施例38～40と実施例41を比較すると、メタクリル酸グラフト化ポリフッ化ビニリデンを結着剤として用いる場合、接着特性がAA-g-PVdFを用いた場合より落ちていることが分かる。しかし、密着特性が比較的劣るメタクリル酸グラフト化ポリフッ化ビニリデンをポリマー結着剤として用い、そのポリマー結着剤の一部を粒子状態で密着層に存在させた実施例41は、そのポリマー結着剤を完全に溶解させて用いた比較例25に比べて、100サイクル後における、密着層の集電体への密着性（③の評価試験）については殆ど差はないけれども、評価試験①（接着したCu、Alの剥離強度）及び評価試験②（電池の80%容量サイクル数）（これらはいずれも広義の密着性の尺度となる）については、ポリマー結着剤の一部を粒子状態で密着層に存在させた実施例41は、そのポリマー結着剤を完全に溶解させて用いた比較例25に比べて、広義の密着性が改善され、電池の特性を向上させることが判る。

産業上の利用可能性

本発明の第1の態様によれば、リチウムイオンポリマー二次電池において、正極集電体と正極活物質層との間に第1密着層を有し、及び負極集電体と負極活物質層との間に第2密着層を有し、第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、この第3結着剤は、第1結着剤若しくは第2結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物を変性物質により変性させた高分子化合物であるため、第1結着剤又は第2結着剤を基にした変性高分子は、正極活物質層又は負極活物質層に対する密着力が高く、変性したことにより集電体との密着性も従来の結着剤を用いるより大幅に向上する。その結果、活物質層の集電体からの剥がれを抑制でき、集電体と活物質層との導電性が大幅に向上するため、サイクル容量維持特性も向上させることができる。また、電解液が変性高分子化合物中に浸透しにくいため、密着層が電解液中の有機溶媒に対

して安定で長期保存性に優れる。電池内にフッ酸等の強酸が発生する場合でも変性高分子化合物が保護層となるため、集電体の腐食を抑制できる。本発明の第1の態様によれば、このように優れたリチウムイオンポリマー二次電池が提供され、工業上有用である。

本願発明の第2の態様によれば、リチウムイオンポリマー二次電池において、正極集電体と正極活物質層との間に第1密着層を有し、負極集電体と負極活物質層との間に第2密着層を有し、第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、この第3結着剤が、フッ素含有高分子化合物を変性物質により変性させて得られる高分子化合物を含むから、正極集電体又は負極集電体に対する各密着層の密着性が従来の結着剤よりも大幅に向上する。その結果、活物質層の集電体からの剥がれを抑制でき、集電体と活物質層との導電性が大幅に向上するため、サイクル容量維持特性も向上させることができる。また、電解液が変性高分子化合物中に浸透しにくいため、密着層が電解液中の有機溶媒に対して安定で長期保存性に優れる。電池内にフッ酸等の強酸が発生する場合でも変性高分子化合物が保護層となるため、集電体の腐食を抑制できる。本発明の第1の態様によれば、このように優れたリチウムイオンポリマー二次電池が提供され、工業上有用である。

本発明の第3の態様によれば、上記第1及び第2密着層に使用するに適した第3結着剤の合成方法が提供される。従って、本発明の第3の態様は、工業上有用な特性を有する。

本発明の第3及び4の態様のリチウムイオンポリマー二次電池は、正極用結着剤と正極活物質とを含む正極活物質層を正極集電体層の表面に形成することにより構成された正極と、負極用結着剤と負極活物質とを含む負極活物質層を負極集電体層の表面に形成することにより構成された負極と、正極の正極活物質層表面と負極の負極活物質層表面との間に介装されたポリマー電解質層とを備え；正極集電体層と正極活物質層との間に第1結着剤と第1導電性物質を含む第1密着層が介装され；負極集電体層と負極活物質層との間に第2結着剤と第2導電性物質を含む第2密着層が介装され；第1結着剤の主成分が正極用結着剤の主成分であり、第2結着剤の主成分が負極用結着剤の主成分であるリチウムイオンポリマー

二次電池の改良であり；第1及び第2密着層に含まれる導電性物質を粒径0.1～20 μm の金属又は部分金属酸化物としたため、従来導電性物質として使用されていた炭素材料に比べ、金属又は部分金属酸化物は電気伝導性が高いため、少量の添加で良好な電子伝導性能を有する密着層を形成することができる。このとき、電池内部に発生する直流抵抗成分が減少するので良好な出力特性（レート特性）を持つ電池を作製することができる。また、少量の添加で良好な電子伝導性を得られるため、密着層中における結着剤材料の体積比を大幅に増加させることができ、活物質層及び集電体への結着剤材料の接触面積が増加してより高い密着力を得ることができる。更に、第1及び第2密着層に含まれる結着剤と導電性物質との質量比をそれぞれ所定の範囲に規定したことにより、良好な密着性、及び電子伝導性を得られる。

その結果、捲回や折りたたみ、外部衝撃、充放電時の活物質層の膨張収縮による集電体からの活物質層の剥がれを防止できるので、良好な充放電サイクル特性（長寿命化）を得ることができる。従って、本発明の第4の態様は、工業上有用な特性を有する。

本発明の第5の態様によれば、ポリマー結着剤を有する密着層を介して集電体の片面又は両面に活物質層が設けられた二次電池用電極の、そのポリマー結着剤の一部を粒子状態で密着層に存在させ、その粒子状ポリマー結着剤の平均体積粒径を1～100 μm としたので、密着層に存在する粒子状ポリマー結着剤が、粒子状態で存在する導電性物質とともに集電体と密着層との界面、及び活物質層と密着層との界面に存在してその密着性を向上させることができる。一方、粒子状ポリマー結着剤が存在しない集電体と密着層との界面、及び活物質層と密着層との界面には導電性物質が存在し、その導電性物質の存在によりその界面における電子の授受が円滑に行われ、電気抵抗を低く維持することができる。

この場合、ポリマー結着剤の主成分をフッ素系樹脂とすれば、電解液への耐久性が高い二次電池用電極を得ることができ、ポリマー結着剤がポリフッ化ビニリデンにアクリル酸又はメタクリル酸をモノマーとしてグラフト重合した化合物であれば、集電体と良好な密着性を有する二次電池用電極を得ることができる。また、密着層中の密着層の表面に平行な断面における粒子状ポリマー結着剤の面積

密度が $1 \sim 100$ 個/ cm^2 であれば、集電体と密着層との界面、及び活物質層と密着層との界面における粒子状ポリマー結着剤の分布の調和を図り、その界面における密着性と導電性の双方を確保することができる。そして、この二次電池用電極を用いた二次電池（本発明の第6の態様）は、サイクル容量維持特性が向上したものになる。

従って、本発明の第5の態様及び第6の態様は工業上有用な特性を有する。

請 求 の 範 囲

1. 正極集電体の表面に、高分子化合物を含む第1結着剤と正極活物質を含む正極活物質層が設けられた正極と、

負極集電体の表面に、前記第1結着剤と同一又は異なる高分子化合物を含む第2結着剤と負極活物質を含む負極活物質層が設けられた負極と、

電解質とを含むリチウムイオンポリマー二次電池において、

前記正極集電体と前記正極活物質層との間に第1密着層を有し、前記負極集電体と前記負極活物質層との間に第2密着層を有し、

前記第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、

前記第3結着剤が、前記第1結着剤若しくは前記第2結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物を変性物質により変性させて得られる高分子化合物を含む

ことを特徴とするリチウムイオンポリマー二次電池。

2. 第1又は第2結着剤のいずれか一方又は双方がフッ素含有高分子化合物を含む、請求項1に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

3. 前記フッ素含有高分子化合物が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体又はポリフッ化ビニルから選ばれた請求項2に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

4. 前記変性物質がエチレン、スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル又はイソプレンから選ばれた化合物である請求項1に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

5. 第1及び第2密着層の厚さがそれぞれ0.5～30 μm である請求項1に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

6. 第1及び第2密着層中に分散剤を更に0.1～20質量%含有する請求項1に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

7. 導電性物質が粒径 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、黒鉛化度 50% 以上の炭素材を用い、第1及び第2密着層に含まれる第3結着剤と前記導電性物質との質量比（第3結着剤／導電性物質）が $13/87 \sim 50/50$ である請求項1に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

8. 正極集電体の表面に、第1結着剤と正極活物質を含む正極活物質層が設けられた正極と、

負極集電体の表面に、前記第1結着剤と同一又は異なる第2結着剤と負極活物質を含む負極活物質層が設けられた負極と、

電解質とを含むリチウムイオンポリマー二次電池において、

前記正極集電体と前記正極活物質層との間に第1密着層を有し、前記負極集電体と前記負極活物質層との間に第2密着層を有し、

前記第1及び第2密着層が第3結着剤と導電性物質の双方をそれぞれ含み、

前記第3結着剤が、フッ素含有高分子化合物を変性物質により変性させて得られる高分子化合物を含む

ことを特徴とするリチウムイオンポリマー二次電池。

9. 第1若しくは第2結着剤のいずれか一方又は双方がフッ素含有高分子化合物を含む請求項8に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

10. 第1若しくは第2結着剤のいずれか一方又は双方が含むフッ素含有高分子化合物が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体又はポリフッ化ビニルから選ばれたフッ素含有高分子化合物である請求項9に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

11. 第3結着剤が含むフッ素含有高分子化合物が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体又はポリフッ化ビニルから選ばれたフッ素含有高分子化合物である請求項8に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

12. 前記変性物質がエチレン、スチレン、ブタジエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸メチル、メチルビニルケトン、アクリルアミド、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メタクリル酸、メタクリル酸メチル又はイ

ソブレンから選ばれた化合物である請求項 8 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

1 3. 第 1 及び第 2 密着層の厚さがそれぞれ 0. 5 ～ 3 0 μm である請求項 8 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

1 4. 第 1 及び第 2 密着層中に分散剤を更に 0. 1 ～ 2 0 質量%含有する請求項 8 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

1 5. 導電性物質が粒径 0. 5 ～ 3 0 μm 、黒鉛化度 5 0 % 以上の炭素材を用い、第 1 及び第 2 密着層に含まれる第 3 結着剤と前記導電性物質との質量比（第 3 結着剤／導電性物質）が 1 3 / 8 7 ～ 5 0 / 5 0 である請求項 8 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

1 6. 請求項 1 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池の密着層に含まれる第 3 結着剤に含まれる高分子化合物の合成方法であって、

第 1 結着剤又は第 2 結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物を変性物質により変性させることを含み、

前記第 3 結着剤を 1 0 0 質量%とすると、前記第 3 結着剤に含まれる変性物質の割合が 2 ～ 5 0 質量%であることを特徴とする前記第 3 結着剤の合成方法。

1 7. 前記変性物質による変性は、第 1 又は第 2 結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物に放射線を照射した後で、前記被照射物に変性物質を混合してグラフト重合することにより行われる請求項 1 6 に記載の合成方法。

1 8. 前記変性物質による変性は、第 1 又は第 2 結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物に変性物質を混合し、前記混合物に対して放射線を照射してグラフト重合することにより行われる請求項 1 6 に記載の合成方法。

1 9. 第 1 又は第 2 結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高

分子化合物への放射線照射は、当該高分子化合物への吸収線量が1～120 kGyになるように γ 線を照射することにより行われる請求項22に記載の合成方法。

20. 第1又は第2結着剤に含まれる高分子化合物の何れか一方若しくは双方、又はこの（これらの）高分子化合物の何れかの反復単位を反復単位として含む高分子化合物への放射線照射は、当該高分子化合物への吸収線量が1～120 kGyになるように γ 線を照射することにより行われる請求項18に記載の合成方法。

21. 請求項8に記載のリチウムイオンポリマー二次電池の密着層に含まれる第3結着剤に含まれる高分子化合物の合成方法であって、

フッ素含有高分子化合物を変性物質により変性させることを含み、

前記合成された第3結着剤を100質量%とするとき、前記第3結着剤に含まれる変性物質の割合が2～50質量%であることを特徴とする前記第3結着剤の合成方法。

22. 前記変性物質による変性は、フッ素含有高分子化合物に放射線を照射した後で、前記被照射物に変性物質を混合してグラフト重合することにより行われる請求項21に記載の合成方法。

23. 前記変性物質による変性は、フッ素含有高分子化合物に変性物質を混合し、前記混合物に対して放射線を照射してグラフト重合することにより行われる請求項21に記載の合成方法。

24. フッ素含有高分子化合物への放射線照射は、このフッ素含有高分子化合物前への吸収線量が1～120 kGyになるように γ 線を照射することにより行われる請求項22に記載の合成方法。

25. フッ素含有高分子化合物への放射線照射は、このフッ素含有高分子化合物前への吸収線量が1～120 kGyになるように γ 線を照射することにより行われる請求項28に記載の合成方法。

26. 前記第1密着層に含まれる第1導電性物質及び前記第2密着層に含まれる第2導電性物質が、粒径0.1～20 μm の金属又は部分金属酸化物を含み、

前記第1密着層に含まれる前記第3結着剤と前記第1導電性物質との質量比（第3結着剤／第1導電性物質）及び前記第2密着層に含まれる前記第3結着剤と前記第2導電性物質との質量比（第3結着剤／第2導電性物質）がそれぞれ1

3 / 8 7 ~ 7 5 / 2 5 である

ことを特徴とする請求項 1 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

2 7. 第 1 及び第 2 導電性物質がアルミニウム、銅、鉄、ニッケル、コバルト、銀、金、白金、パラジウム及びこれら金属の一部が酸化した部分金属酸化物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物又は合金をそれぞれ含む請求項 2 6 に記載のリチウムイオン二次電池。

2 8. 第 1 及び第 2 密着層中に酸性高分子系分散剤、塩基性高分子系分散剤又は中性高分子系分散剤が更にそれぞれ添加された請求項 2 6 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

2 9. 前記第 1 密着層に含まれる第 1 導電性物質及び前記第 2 密着層に含まれる第 2 導電性物質が粒径 0. 1 ~ 2 0 μm の金属又は部分金属酸化物を含み、

前記第 1 密着層に含まれる前記第 3 結着剤と前記第 1 導電性物質との質量比（第 3 結着剤 / 第 1 導電性物質）及び前記第 2 密着層に含まれる前記第 3 結着剤と前記第 2 導電性物質との質量比（第 3 結着剤 / 第 2 導電性物質）がそれぞれ 1 3 / 8 7 ~ 7 5 / 2 5 である

ことを特徴とする請求項 8 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

3 0. 第 1 及び第 2 導電性物質がアルミニウム、銅、鉄、ニッケル、コバルト、銀、金、白金、パラジウム及びこれら金属の一部が酸化した部分金属酸化物からなる群より選ばれた 1 種又は 2 種以上の混合物又は合金をそれぞれ含む請求項 2 9 に記載のリチウムイオン二次電池。

3 1. 第 1 及び第 2 密着層中に酸性高分子系分散剤、塩基性高分子系分散剤又は中性高分子系分散剤を更にそれぞれ添加する請求項 2 9 に記載のリチウムイオンポリマー二次電池。

3 2. ポリマー結着剤を含む密着層を介して集電体の片面又は両面に活物質層が設けられた二次電池用電極において、

前記ポリマー結着剤の一部が粒子状態であり、

前記粒子状ポリマー結着剤の体積平均粒径が 1 ~ 1 0 0 μm であることを特徴とする二次電池用電極。

3 3. ポリマー結着剤の主成分がフッ素系樹脂である請求項 3 2 に記載の二次

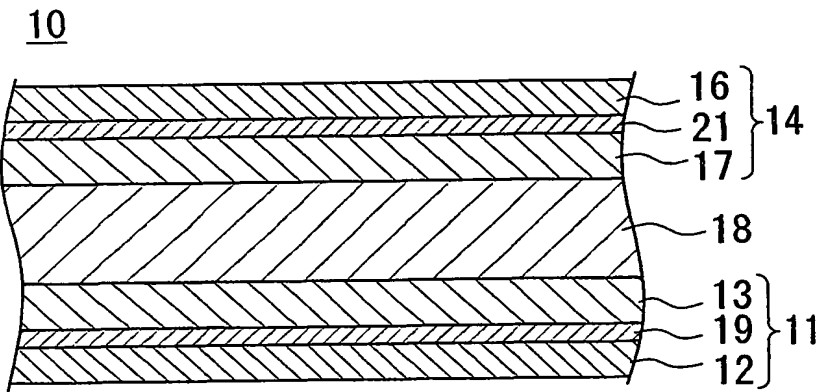
電池用電極。

34. ポリマー結着剤がポリフッ化ビニリデンにアクリル酸又はメタクリル酸をグラフト重合して得られる化合物である請求項32に記載の二次電池用電極。

35. 前記密着層の表面に平行な密着層中の断面における粒子状ポリマー結着剤の面積密度が $1 \sim 100$ 個/ cm^2 である請求項32に記載の二次電池用電極。

36. 請求項32に記載の二次電池用電極を含む二次電池。

図 1



2/6

図2

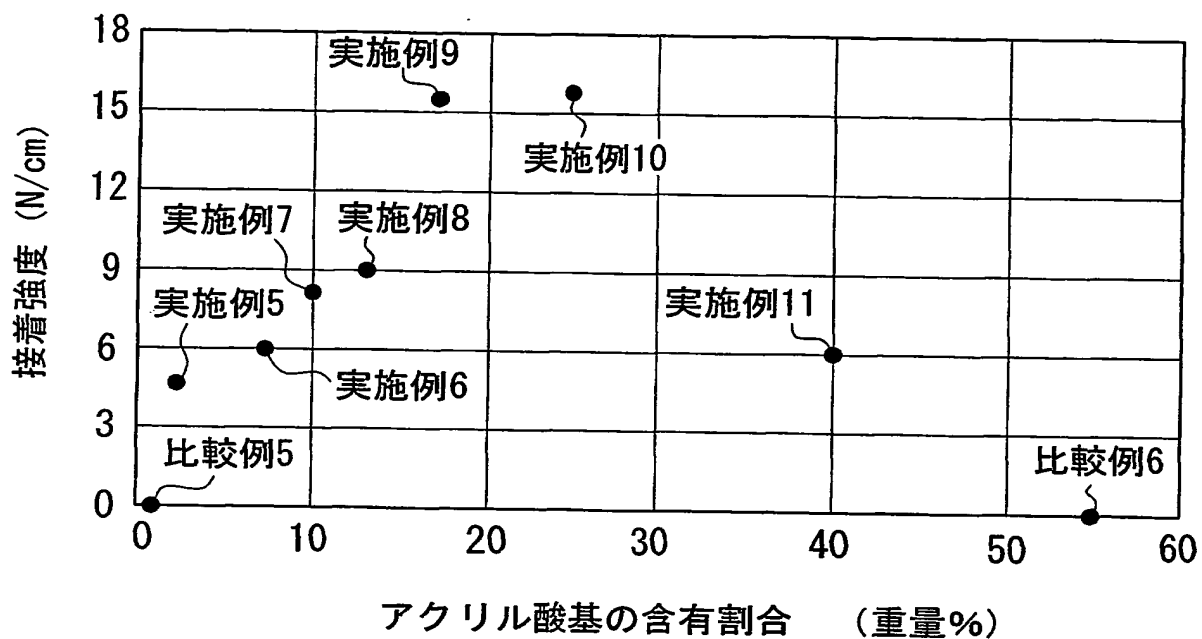
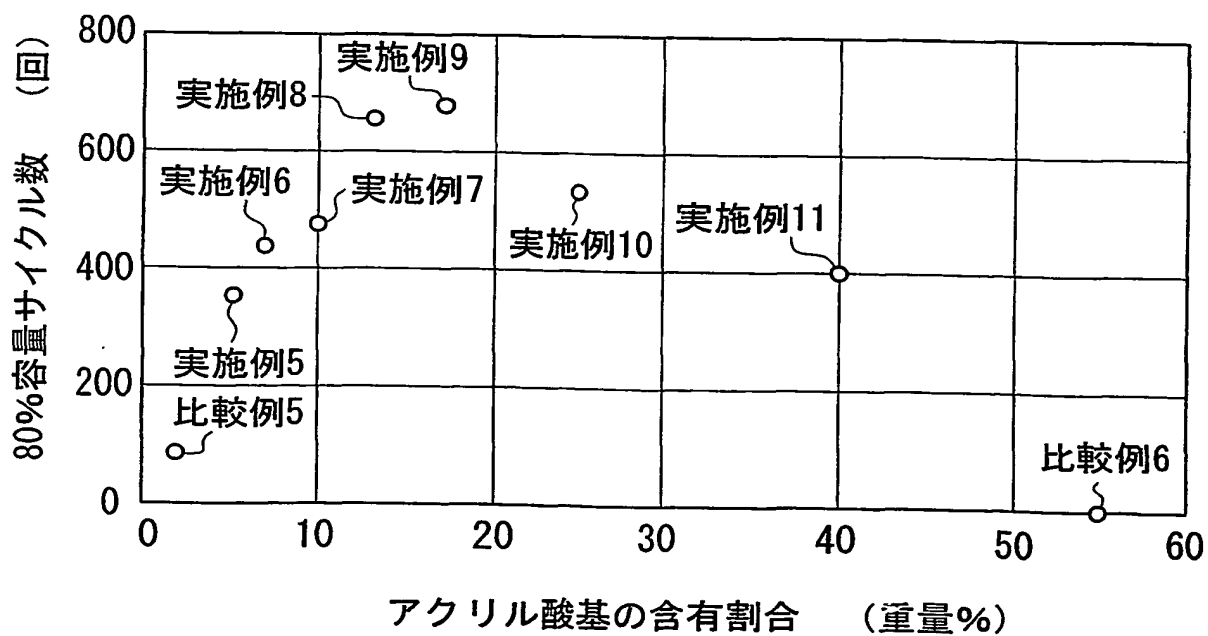


図3



3/6

図4

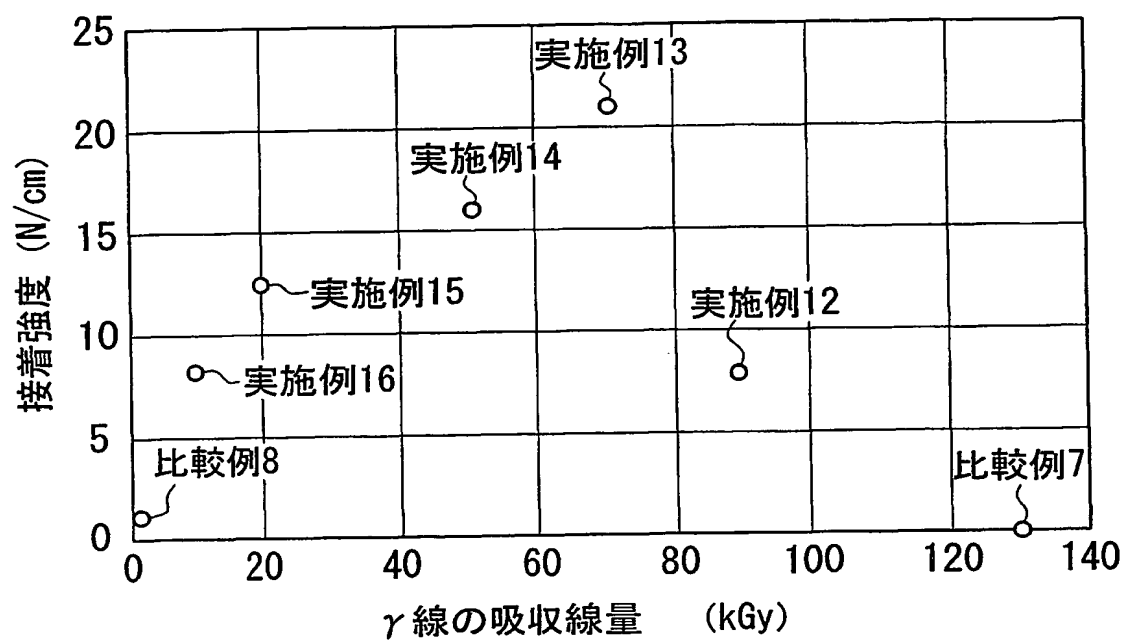
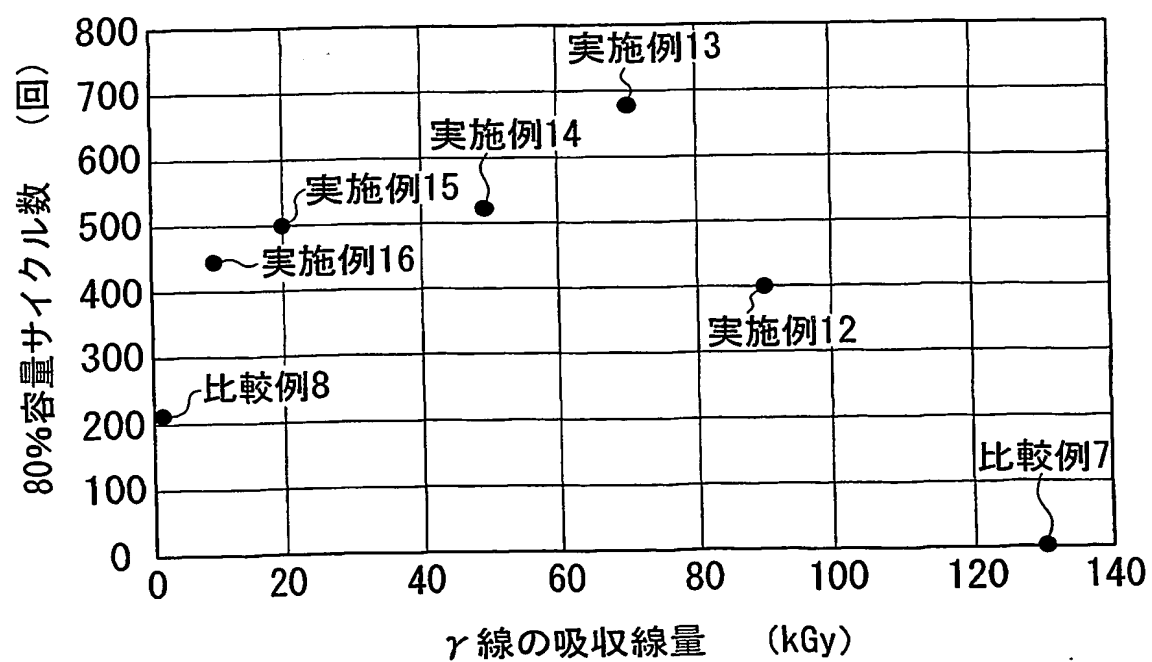


図5



4/6

図6

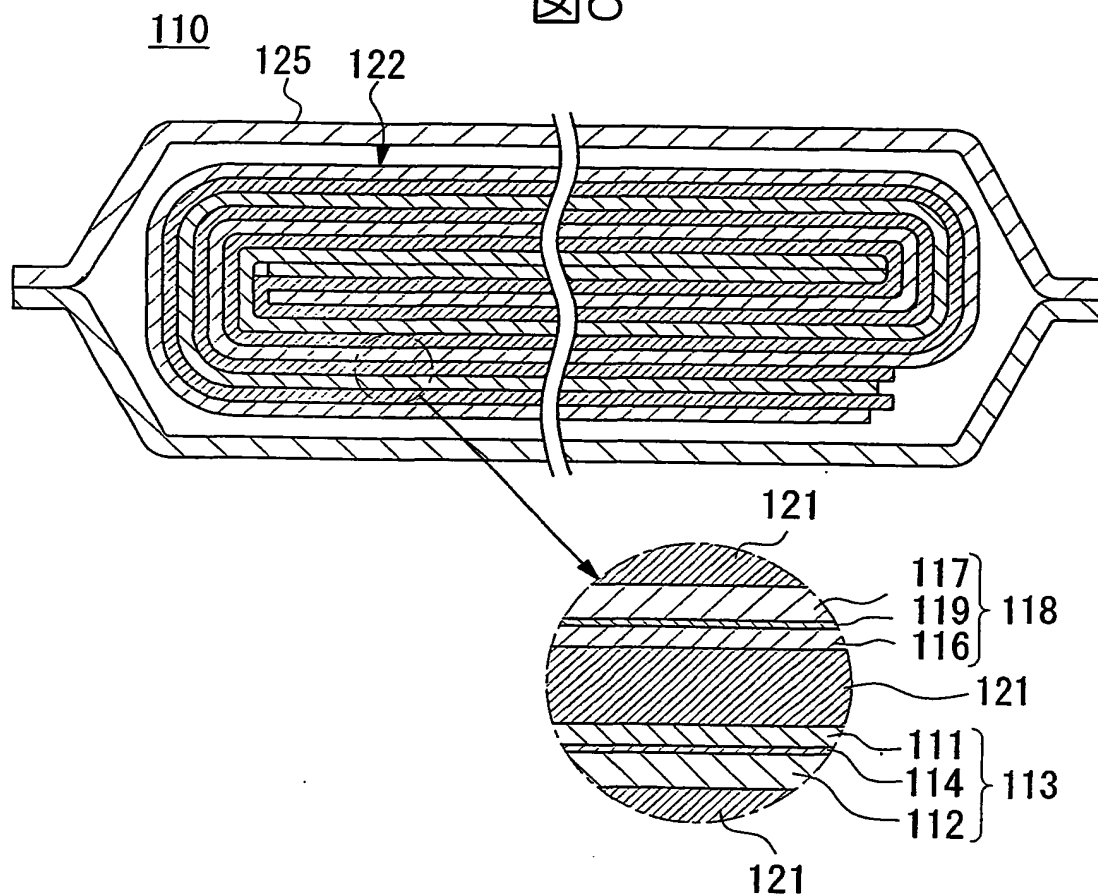
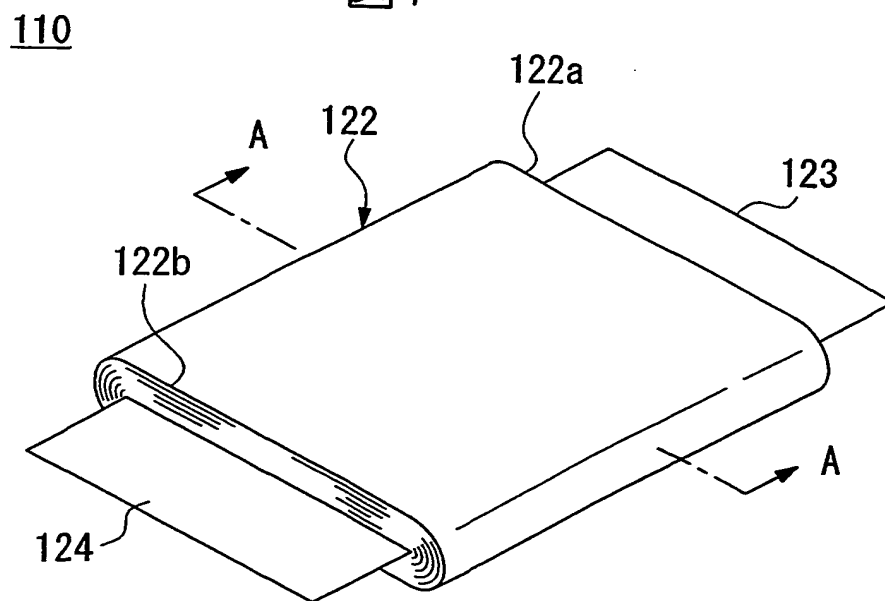
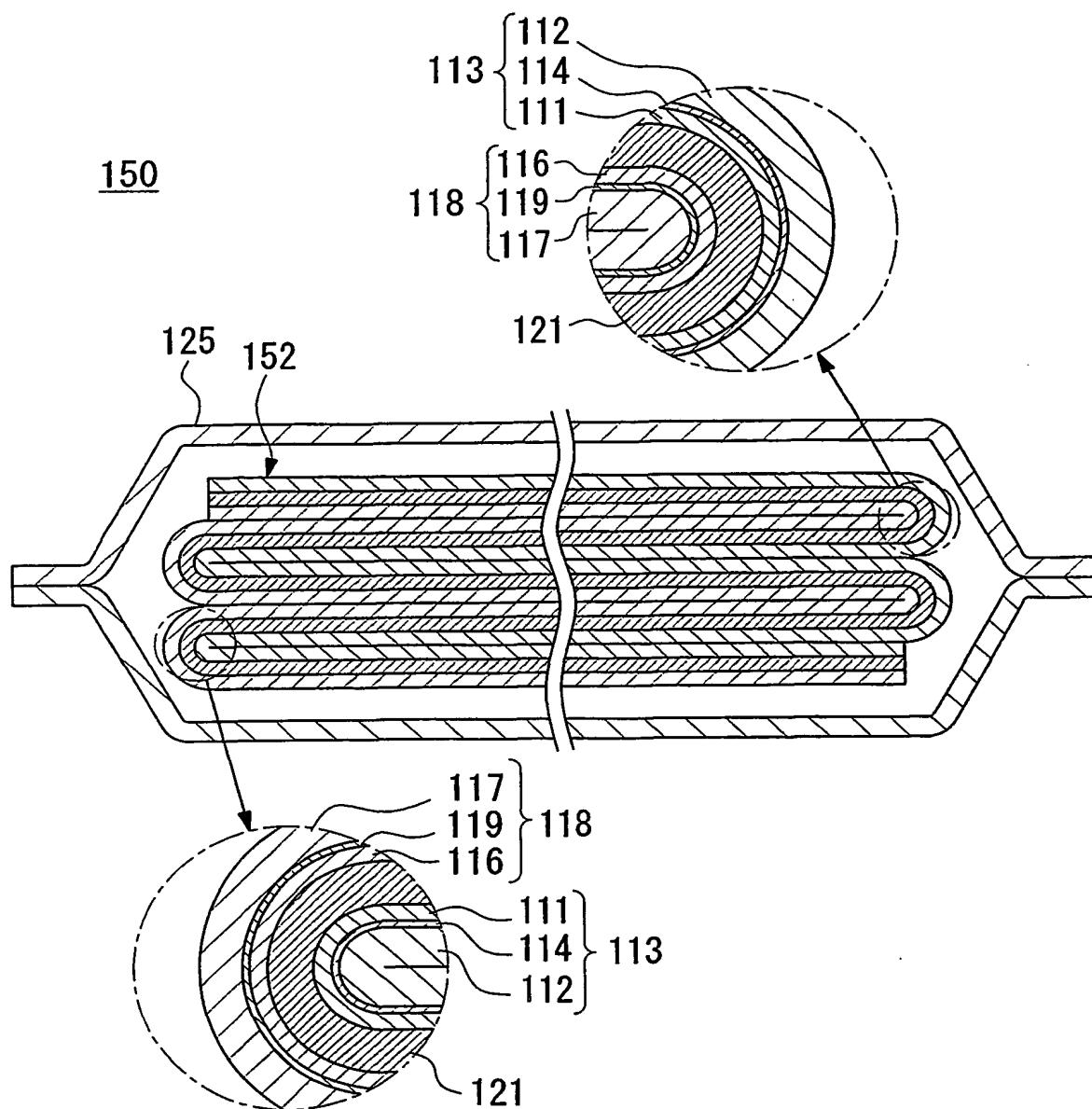


図7



5/6

図8



6/6

図9

150

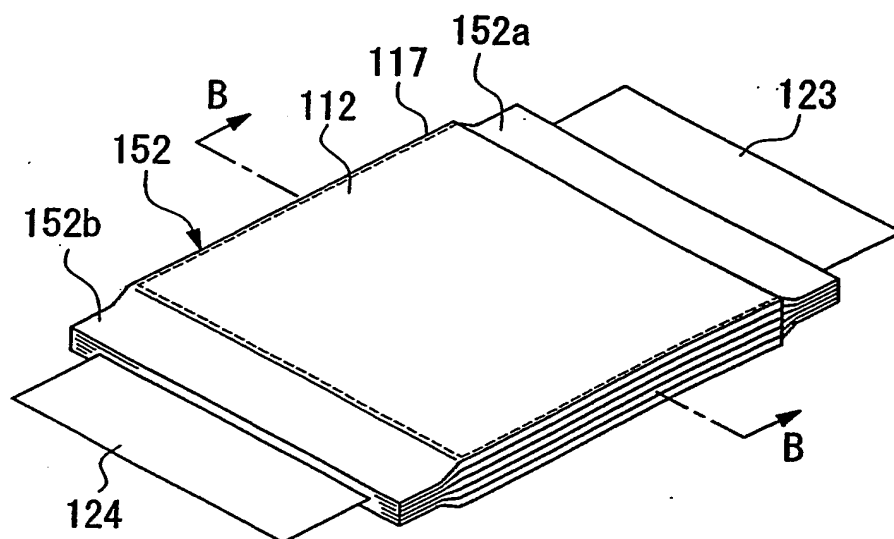
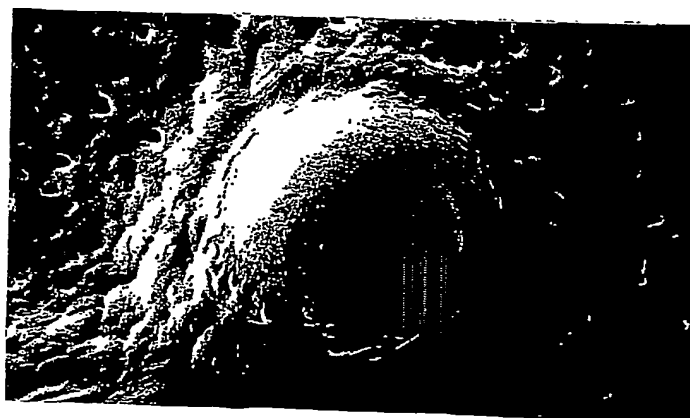


図10



差替え用紙（規則26）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-144298 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Claim 1; Par. Nos. [0028] to [0036] (Family: none)	1-24 25-36
P, Y P, A	JP 2002-15726 A (Sony Corp.), 18 January, 2002 (18.01.02), Claim 1; Par. Nos. [0016], [0017], [0023], [0024], [0043] to [0048] (Family: none)	1-6, 8-14, 16-31 32-36
Y	EP 793286 A1 (AEA Technology plc Didcot), 03 September, 1997 (03.09.97), Claim 8; page 1, lines 36 to 39, 46 to 47; page 3, lines 20 to 54 & US 5900183 A & JP 09-213370 A Claim 8; Par. Nos. [0004], [0005], [0007] to [0008]	1-31

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 May, 2002 (13.05.02)Date of mailing of the international search report
28 May, 2002 (28.05.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03573

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-302799 A (JSR Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Claim 1; Par. No. [0011] (Family: none)	6, 14, 25-31

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02, 4/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02, 4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 10-144298 A (三洋電機株式会社), 1998. 05. 29, 請求項 1, 【0028】～【0036】, (ファミリーなし)	1～24 25～36
P, Y P, A	JP 2002-15726 A (ソニー株式会社), 2002. 01. 18, 請求項 1, 【0016】, 【0017】, 【0023】, 【0024】, 【0043】～【0048】, (ファミリーなし)	1～6, 8～14, 16～31 32～36

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 05. 02

国際調査報告の発送日

28.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

印

4 X

3 1 3 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 793286 A1 (AEA Technology plc Didcot) , 1997. 09. 03, 請求項8, 第1頁第36行~39行, 第1頁第46行~47行, 第3頁第20行~54行, & US 5900183 A & JP 09-213370 A, 請求項8, 【0004】, 【0005】 , 【0007】 ~ 【0008】	1~31
Y	JP 10-302799 A (ジェイエスアール株式会社) , 1998. 11. 13, 請求項1, 【0011】 , (ファミリーなし)	6, 14, 25~31